

# **Katalytische Eigenschaften ligandenmodifizierter, mono- und bimetallischer Nanopartikel**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

– Dr. rer. nat. –

vorgelegt dem Promotionsausschuss  
des Fachbereichs 2 (Biologie/Chemie)  
der



von

Lena Altmann

März 2014



Die hier vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum zwischen Juli 2010 und Dezember 2013 am Institut für Angewandte und Physikalische Chemie (IAPC) der Universität Bremen in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Marcus Bäumer durchgeführt.

Erstgutachter: Prof. Dr. Marcus Bäumer

Zweitgutachter: Prof. Dr. Matthias Arenz



## **Selbstständigkeitserklärung**

Hiermit versichere ich, die hier vorliegende Arbeit selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln erstellt zu haben. Diese Arbeit wurde nicht vorher an anderer Stelle eingereicht.

Bremen, 27. März 2014



(Lena Altmann)



## Einen ganz großen Dank an...

**Prof. Dr. Marcus Bäumer** dafür, dass du dein Mögliches möglich machst, für die hervorragende Betreuung, die vielen fachlichen Diskussionen und die tolle Zeit am IAPC.

**Prof. Dr. Matthias Arenz** für die Bereitschaft, als Zweitgutachter zur Verfügung zu stehen, für die tolle Zeit, die ich in deiner Arbeitsgruppe verbringen durfte und die große Unterstützung darüber hinaus.

**Dr. Sebastian Kunz** fürs „Robotern“, für die tolle Zusammenarbeit, die große Unterstützung in meinem letzten Jahr am IAPC und alles was ich von dir lernen durfte.

**Priv.-Doz. Dr. Volkmar Zielasek** dafür, dass du immer zu helfen bereit warst, wenn ich mal den Rat eines Physikers brauchte, für den wissenschaftlichen Input darüber hinaus und natürlich für die vielen Stunden am TEM.

**Ute Melville** für die große Unterstützung als es so richtig heiß her ging und **Martin Nowak** für die technische Unterstützung.

**Xiaodong Wang** for being one of the best collaboration partners I ever had, for sharing your great expertise in nanoparticle synthesis and for preparing samples, nobody else was able to.

**Melanie Minnermann** und **Willian G. Menezes** dafür, dass ihr nicht nur Arbeitskollegen wart, sondern *viel, viel mehr...*

**Björn Neumann** für den Austausch und die Hilfsbereitschaft während des Studiums und danach.

...alle derzeitigen und ehemaligen Teilnehmer der Kolloidrunde...alias dem „Frauenbeauftragten“ und seinen Mädels: **Sebastian Kunz, Eva Morsbach, Miriam Klink, Jana Backenköhler** und **Imke Schrader**. Die Diskussionen, ob fachlich oder weniger fachlich, haben mir immer viel Spaß gemacht.

...alle anderen Mitarbeiter des IAPC (**Andreas Schaefer, Arne Wittstock, Lyudmila Moskaleva, Ingo Bardenhagen, Jun Jie Shi, Jin Hao Jhang, Fedor Strygunov, Andre Wichmann, Vera Suling, Brigitte Neimeier**) sowie den Ehemaligen (**Patrick Sonström, Darius Arndt, Birte Jürgens, Laura Schilinsky, Sarah Röhe**) für die tolle Atmosphäre, die Hilfsbereitschaft und das gelegentliche „Getränk“ danach.

...alle derzeitigen und ehemaligen Mitarbeiter der AG von Matthias Arenz insbesondere **Katrin Schlögel, Marcus Nesselberger, József Spéder** und **Ioannis Spanos** für den herzlichen Empfang, die super Zusammenarbeit und die schöne Zeit in Kopenhagen.

**Dr. Holger Borchert** und **Dr. Joanna Kolny-Olesiak** aus der **AG Parisi** sowie **Jörg Stöver** aus der **AG Al-Shamery** und (**Universität Oldenburg**) für die vielen Diskussionen und die Zusammenarbeit.

**...ohne euch wäre diese Arbeit kaum möglich gewesen!**





Diese Dissertation wurde auf Basis der folgenden Veröffentlichungen angefertigt.

- I. **Colloidal Synthesis and Structural Control of PtSn Bimetallic Nanoparticles.**  
X. Wang, J. Stöver, V. Zielasek, L. Altmann, K. Thiel, K. Al-Shamery, M. Bäumer, H. Borchert, J. Parisi und J. Kolny-Olesiak  
*Langmuir*, **2011**, 27(17), 11052-11061.
- II. **Pt/Sn Intermetallic, Core/Shell and Alloy Nanoparticles: Colloidal Synthesis and Structural Control.**  
X. Wang, L. Altmann, J. Stöver, V. Zielasek, M. Bäumer, K. Al-Shamery, H. Borchert, J. Parisi und J. Kolny-Olesiak,  
*Chemistry of Materials*, **2012**, 25 (8), 1400-1407
- III. **Bimetallic Co–Pd catalysts: Study of preparation methods and their influence on the selective hydrogenation of acetylene.**  
W. G. Menezes, L. Altmann, V. Zielasek, K. Thiel, M. Bäumer  
*Journal of Catalysis*, **2013**, 300, 125-135.
- IV. **Impact of Organic Ligands on the Structure and Hydrogenation Performance of Colloidally Prepared Bimetallic PtSn Nanoparticles.**  
L. Altmann, X. Wang, J. Stöver, M. Klink, V. Zielasek, K. Thiel, J. Kolny-Olesiak, K. Al-Shamery, H. Borchert, J. Parisi und M. Bäumer  
*ChemCatChem*, **2013**, 5(7), 1803-1810.
- V. **Influence of organic amino- and thiol-ligands on the geometric and electronic surface properties of colloidally prepared platinum nanoparticles.**  
L. Altmann, S. Kunz und M. Bäumer.  
*Journal of Physical Chemistry C*, **2014**. eingereicht.
- VI. **Influence of Sn Content on the Gas-Phase Hydrogenation of Crotonaldehyde Catalyzed by Colloidally Prepared PtSn Nanoparticles.**  
L. Altmann, X. Wang, S. Kunz, and M. Bäumer  
*ChemPhysChem*, **2014**. eingereicht
- VII. **The effect of interparticle distance on the oxygen reduction reaction (ORR) activity on Pt nanoparticle based PEM fuel cell electrocatalysts.**  
J. Spéder, L. Altmann, M. Bäumer, J.J.K. Kirkensgaard, K. Mortensen und M. Arenz,  
*RCS Advances*, **2014**, angenommen.



**VIII. Pt based PEMFC catalysts prepared from colloidal particle suspensions - a toolbox for model studies.**

J. Spéder, L. Altmann, M. Roefzaad, M. Baumer, J.J.K. Kirkensgaard, K. Mortensen, and M. Arenz, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2013**, 15(10), 3602-3608.



Die oben genannten Publikationen sind im Rahmen intensiver Zusammenarbeit mit Kollegen aus verschiedenen Arbeitsgruppen und Universitäten entstanden. Im Folgenden soll daher kurz der eigene Anteil an den aufgeführten Publikationen erläutert werden:

- Publikation I:** Hier beschränkt sich mein Anteil auf wissenschaftliche Diskussionen sowie das Korrekturlesen des Manuskriptes.
- Publikation II:** Bei dieser Veröffentlichung bestand mein Anteil in wissenschaftliche Diskussionen, der Durchführung der IR-spektroskopischen Messungen sowie der Beteiligung bei dem Verfassen des Manuskriptes.
- Publikation III:** Im Falle dieser Veröffentlichung war ich verantwortlich für die trägerbasierte Präparation der Katalysatoren, für die katalytischen Messungen sowie für das Schreiben der entsprechenden Anteile des Manuskriptes. (Die kolloidchemische Synthese der CoPd NPs und das Verfassen der entsprechenden Teile des Manuskriptes entstand im Rahmen der Dissertation von Dr. Willian Menezes).
- Publikation IV:** Bei dieser Publikation bestand mein Anteil in den katalytischen Experimenten sowie dem Verfassen des Manuskriptes. Die Probenpräparation und Charakterisierung wurde durch die Kooperationspartner der AG Parisi und AG Al-Shamery an der Universität Oldenburg durchgeführt.
- Publikation V:** Bei dieser Veröffentlichung lagen sowohl die experimentellen Arbeiten als auch das Erstellen des Manuskriptes in meiner Verantwortung.
- Publikation VI:** Die Katalysatoren für diese Publikation wurden von Xiaodong Wang präpariert, während ich die katalytischen Messungen sowie das Schreiben des Manuskriptes übernommen habe.
- Publikation VII  
&  
Publikation VIII** Diese beiden Publikationen sind unter anderem das Ergebnis zweier Forschungsaufenthalte an der Universität Kopenhagen in der Arbeitsgruppe von Prof. Matthias Arenz. Im Zuge dieser Aufenthalte habe ich die Mitarbeiter vor Ort in die kolloidchemische Synthese eingeführt und erste elektrochemische Messungen durchgeführt. Die weiterführenden Experimente sowie das Schreiben des Manuskriptes wurden von József Spéder übernommen.



Weitere Publikationen, die weniger im Vordergrund dieser Arbeit standen, sind im Folgenden aufgeführt.

**A. Probing Degradation by IL-TEM: The Influence of Stress Test Conditions on the Degradation Mechanism.**

Zana, J. Speder, M. Roefzaad, L. Altmann, M. Bäumer und M. Arenz  
*Journal of The Electrochemical Society*, **2013**, 160(6), F608-F615.

**B. Pt<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub> alloy NPs prepared by colloidal tool-box synthesis: the effect of disorder on the oxygen reduction reaction.**

I. Spanos, C.P. Rellán, L. Altmann, M. Bäumer und M. Arenz  
*Electrochemistry Communications*, **2014**. eingereicht

**C. Novel catalytic gas sensors based on functionalized nanoparticle layers.**

L. Altmann, H. Sturm, E. Brauns, W. Lang und M. Bäumer  
*Sensors and Actuators B: Chemical*, **2012**, 174, 145-152.

Die **Publikationen A.** und **B.** entstanden ebenfalls durch die Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Matthias Arenz. Bei diesen Publikationen bestand mein Beitrag jedoch lediglich in wissenschaftlichen Diskussionen sowie dem Korrekturlesen des Manuskriptes.

**Publikation C.** ist das Ergebnis meiner Diplomarbeit, welche ich in dem Zeitraum von August 2009 bis Mai 2010 in der Arbeitsgruppe von Prof. Marcus Bäumer angefertigt habe. Einige Experimente für diese Veröffentlichung sowie das Manuskript entstanden nach Mai 2010 parallel zu meiner Promotion.





## Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung .....	3
2	Einfluss von Oberflächengeometrie und elektronischer Struktur.....	7
2.1	Einfluss der Oberflächengeometrie .....	7
2.2	Einfluss der elektronischen Struktur.....	11
3	Herstellung von Trägerkatalysatoren .....	13
3.1	Trägerbasierte Syntheseverfahren .....	13
3.2	Kollidalchemische Syntheseverfahren .....	15
4	Synthese und katalytische Eigenschaften bimetallischer CoPd NP .....	18
4.1	Trägerbasierte Herstellung bimetallischer CoPd-Katalysatoren nach Wang et al. <sup>[56]</sup> .....	18
4.2	Kolloidchemische Polyolsynthese von CoPd NP .....	21
4.3	Katalytische Eigenschaften der CoPd-Katalysatoren .....	22
5	Bimetallisches PtSn zur selektiven Hydrierung von Acetylen .....	25
6	Einfluss einer Oberflächenfunktionalisierung .....	33
6.1	Literaturüberblick .....	33
6.2	Einfluss von Liganden auf Oberflächengeometrie & elektronische Struktur .....	36
6.3	Einfluss von Liganden auf die katalytischen Eigenschaften .....	46
6.3.1	Die Hydrierung von Crotonaldehyd .....	47
6.3.2	Einfluss von Liganden auf die selektive Hydrierung von Crotonaldehyd .....	48
7	Einfluss des Sn-Gehalts auf die Hydrierung von Crotonaldehyd.....	52
8	Kolloidchemisch hergestellte Platinanopartikel – ein „Baukasten“ für Vergleichsstudien .....	60
9	Zusammenfassung.....	62
10	Ausblick .....	65
	Abbildungsverzeichnis.....	66
	Abkürzungsverzeichnis .....	69
	Tabellenverzeichnis.....	70
	Literaturverzeichnis.....	71
	Publikationen .....	81
<b>Anlagen:</b>	<b>Lebenslauf</b>	
	<b>Publikationsliste</b>	

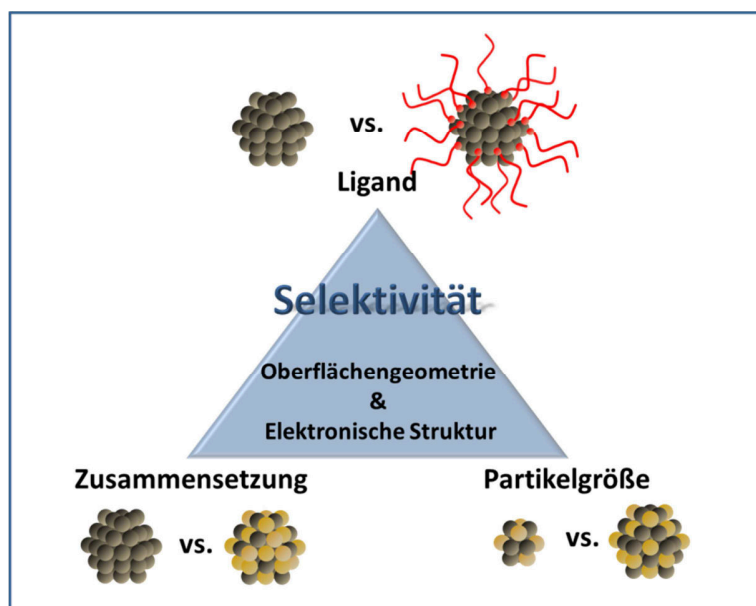


## 1 Einleitung

Ein wichtiger Schritt in Richtung „Grüne Chemie“ mit Blick auf die nachhaltige Nutzung von Rohstoffen und Energie, ist die Steigerung der Effizienz industrieller Prozesse.<sup>[1, 2]</sup> Eine wichtige Rolle spielt dabei der Einsatz von Katalysatoren, welche durch die Verringerung der Aktivierungsenergie eine Reaktionsführung unter deutlich mildereren Bedingungen (Temperatur, Druck) erlauben und so eine Möglichkeit bieten, bedeutende Summen an Energie einzusparen. Ein weiterer Vorteil ist, dass durch den Einsatz eines Katalysators auch die Produktverteilung beeinflusst werden kann. So lassen sich unerwünschte Nebenreaktionen minimieren und dadurch Ressourcen einsparen. Dies erklärt den Einsatz von Katalysatoren in mehr als 80 % aller großtechnischen Prozesse der chemischen und petrochemischen Industrie.<sup>[1-4]</sup> Ein bedeutender Ansatz, die Effizienz dieser Prozesse weiter zu steigern, ist damit die Optimierung der Aktivität (Beschleunigung der Reaktion) und Selektivität (Beeinflussung der Produktverteilung) der verwendeten Katalysatoren sowie die Entwicklung neuer Katalysatormaterialien.<sup>[1, 2, 5]</sup> In der heterogenen Gasphasenkatalyse bestehen die Katalysatoren häufig aus Metallnanopartikeln dispergiert auf einem geeigneten Trägermaterial.<sup>[1, 5]</sup> Metallnanopartikel besitzen aufgrund ihrer geringen Größe ein hohes Oberflächen/Volumen-Verhältnis und oftmals auch veränderte elektronische Eigenschaften im Vergleich zum Volumenmaterial.<sup>[6, 7]</sup> Veränderte elektronische Eigenschaften gehen häufig einher mit einer veränderten Reaktivität im Vergleich zum Volumenmaterial.<sup>[6]</sup> Eine große Oberfläche der katalytisch aktiven Komponente im Verhältnis zu ihrer Gesamtmenge bietet zudem den Vorteil, dass ein Großteil der katalytisch aktiven Komponente für die Reaktion zur Verfügung steht, und so eine signifikante Materialersparnis der zumeist sehr teuren Edelmetalle ermöglicht wird.<sup>[8]</sup> Die enormen Entwicklungen im Bereich der „Nano- und Surface-Science“ der vergangenen Jahrzehnte haben den Weg hin zu einem besseren Verständnis und einer gezielten Optimierung der Katalysatoraktivität geebnet.<sup>[9]</sup> Heute stehen ein fundamentales Verständnis der selektivitätsbestimmenden Parameter und deren gezielte Modifikation vermehrt im Fokus der heterogenen Katalyseforschung.<sup>[1, 2, 9, 10]</sup> So hat z.B. die „German Catalysis Society“ (GeCatS) zusammen mit der Gesellschaft für chemische Technik und Biotechnologie e.V. (Dechema) und dem Verein deutscher Ingenieure (VDI) in der „Roadmap for Catalysis Research in Germany 2010“ die Verbesserung der Selektivität einer

Vielzahl katalytischer Prozesse der chemischen und petrochemischen Industrie zu einem der Hauptziele der Katalysatorforschung in Deutschland erklärt.<sup>[2]</sup>

Die katalytischen Eigenschaften von Metallnanopartikeln werden hauptsächlich durch die geometrische Anordnung und die elektronischen Eigenschaften der Oberflächenatome bestimmt.<sup>[6, 11, 12]</sup> Diese hängen, wie in **Abbildung 1** gezeigt, ihrerseits stark von verschiedenen strukturellen Parametern wie Partikelgröße und -form,<sup>[5, 9, 13-15]</sup> der Partikelzusammensetzung<sup>[9, 12, 16-18]</sup> sowie der Anwesenheit von Adsorbaten oder auch Liganden<sup>[9, 19-23]</sup> ab. Der Unterschied zwischen (zusätzlich zu den Reaktanten auf der Katalysatoroberfläche befindlichen) Adsorbaten und Liganden besteht darin, dass Adsorbate in Form von Gasen (CO, H<sub>2</sub>S) dem Prozessgas beigemischt werden, um eine „*in-situ* Funktionalisierung“ der Metallnanopartikel zu erreichen. Liganden hingegen werden vor dem Einsatz des Katalysators bzw. während seiner Herstellung an dessen Oberfläche gebunden und sind damit integraler Bestandteil des Katalysators. Während das Beimischen von Adsorbaten zu dem Prozessgas eine bereits seit längerem angewandte Methode zur Reaktionssteuerung darstellt,<sup>[24]</sup> ist die Oberflächenfunktionalisierung mit organischen Liganden ein neuer und bisher nur wenig erforschter Ansatz.<sup>[8]</sup>



**Abbildung 1:** Oberflächengeometrie und elektronische Struktur sind entscheidende Schlüsselfaktoren für die katalytischen Eigenschaften von Metallnanopartikeln. Sie hängen ihrerseits stark von verschiedenen strukturellen Parametern wie der Partikelgröße, der Partikelzusammensetzung sowie der Anwesenheit von organischen Liganden ab.

Im Hinblick auf eine gezielte Beeinflussung der Selektivität ist ein hohes Maß an Kontrolle über die Partikelgröße, Partikelzusammensetzung und die Funktionalisierung der Partikeloberfläche von fundamentaler Bedeutung.<sup>[5, 9, 13]</sup> Traditionelle Verfahren zur Herstellung von geträgerten Metallnanopartikeln, wie z.B. die Imprägnierung des Trägermaterials mit Metallsalzen und einer anschließenden Kalzinierung und Reduktion, erlauben es jedoch oft nur in sehr eingeschränktem Maße diese Parameter zu kontrollieren.<sup>[1, 5]</sup> Daher besteht ein enormes Interesse an der Entwicklung alternativer Präparationsmethoden, welche die Herstellung von Nanopartikeln mit wohl-definierter Größe, Form, Zusammensetzung und Oberflächenfunktionalisierung ermöglichen. Unter diesen alternativen Präparationsmethoden ist die kolloidchemische Synthese ein vielversprechender Ansatz, der ein hohes Maß an Kontrolle über die strukturbestimmenden Parameter erlaubt.<sup>[5, 13, 25-32]</sup> In vielen kolloidalen Herstellungsverfahren werden Liganden eingesetzt, um die Nanopartikel vor Agglomeration zu schützen sowie die Ausbildung gewünschter Partikelformen (sphärisch, kubisch, tetraedrisch usw.) zu fördern.<sup>[25-27, 29, 31]</sup> In Bezug auf die katalytische Aktivität wurden Liganden jedoch in der Vergangenheit oft als Katalysatorgift angesehen<sup>[33]</sup> und daher typischerweise vor dem Einsatz der Partikel in der Katalyse thermisch oder mittels Ozonvorbehandlung entfernt.<sup>[8, 28]</sup> Aktuelle Studien haben nun gezeigt, dass eine Funktionalisierung der Partikeloberfläche mit organischen Liganden oder einer selbstorganisierenden Monolage organischer Moleküle (SAM) die Stabilität,<sup>[8, 34]</sup> Aktivität<sup>[35, 36]</sup> und Selektivität<sup>[21-23]</sup> von Nanopartikeln positiv beeinflussen kann. Damit besitzen Liganden ein großes Potential die Eigenschaften von heterogenen Katalysatoren weiter zu modifizieren und zu kontrollieren. Um dieses Potential zur Optimierung der Katalysatoreigenschaften gezielt nutzen zu können, ist jedoch ein detailliertes Verständnis des Ligandeneinflusses auf die Partikeleigenschaften, wie Oberflächenbeschaffenheit und elektronische Struktur, von fundamentaler Bedeutung.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, zunächst das Potential verschiedener Präparationsmethoden zur Herstellung bimetallischer Cobalt-Palladium (CoPd) Modellkatalysatoren im Hinblick auf die erforderliche Kontrolle über die Partikelgröße und Zusammensetzung sowie die daraus resultierenden Katalysatoreigenschaften in der Semi-Hydrierung von Acetylen gegenüberzustellen (**Kapitel 4**, Publikation III).

Im Vordergrund dieser Dissertation stand jedoch die Untersuchung kolloidchemisch hergestellter Platin (Pt) und Platin-Zinn (PtSn) Nanopartikel im Hinblick auf ihre Partikeleigenschaften und die daraus resultierenden katalytischen Eigenschaften in der selektiven Hydrierung von Acetylen und Crotonaldehyd. Beide Reaktionen sind von großer industrieller Relevanz und die Verbesserung der erzielten Selektivität zu den gewünschten Produkten daher ein wichtiges Forschungsfeld in der heterogenen Katalyse.<sup>[24, 37]</sup>

Die Evaluation des Potentials einer Veränderung der Partikelzusammensetzung und einer Funktionalisierung der Partikeloberfläche zur Steigerung der Selektivitäten in der Semi-Hydrierung von Acetylen ist Kern des **Kapitels 5** (Publikation IV).

In den darauf folgenden Kapiteln werden der Einfluss von Oberflächenfunktionalisierung und Partikelzusammensetzung unabhängig voneinander behandelt. Ziel war es hier, die Veränderungen der katalytischen Eigenschaften am Beispiel der Hydrierung von Crotonaldehyd eindeutig den jeweiligen Parametern (Partikelzusammensetzung, Oberflächenfunktionalisierung) zuzuordnen.

Sowohl der Einfluss von Liganden als auch der des Sn-Gehalts auf die katalytischen Eigenschaften von Pt NPs in der selektiven Hydrierung von Crotonaldehyd ist derzeit nur wenig verstanden und ein kontrovers diskutiertes Thema in der heterogenen Gasphasenkatalyse. Daher wird in **Kapitel 6** (Publikation V) die Auswirkung einer Funktionalisierung mit unterschiedlichen Liganden (Amin, Thiol) auf die Oberflächengeometrie und elektronische Struktur von Pt NP mittels IR-Spektroskopie evaluiert und die hier gewonnenen Informationen mit den katalytischen Eigenschaften der funktionalisierten Pt NP in der Crotonaldehydhydrierung korreliert. Darüber hinaus wird in **Kapitel 7** (Publikation VI) gezeigt, wie sich eine systematische Variation der Partikelzusammensetzung kolloidchemisch hergestellter Pt und PtSn NP auf die selektive Hydrierung von Crotonaldehyd auswirkt.

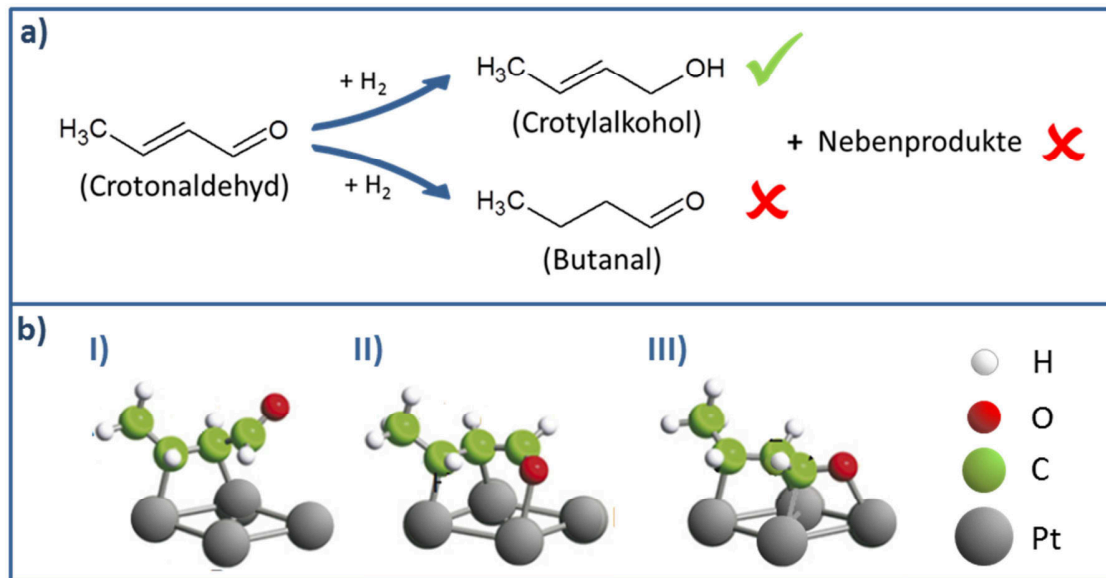
Abschließend wird in **Kapitel 8** die Universalität des kolloidchemischen Ansatzes und seine Bedeutung für systematische Vergleichsstudien innerhalb verschiedenster Einsatzgebiete in der heterogenen Katalyse anhand der elektrochemischen Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) demonstriert (Publikation VII & VIII).

Bevor im Detail auf die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit eingegangen wird, soll an dieser Stelle zunächst der Einfluss der Oberflächengeometrie (**Kapitel 2.1**) und der elektronischen Struktur (**Kapitel 2.2**) von Metallnanopartikeln auf ihre katalytischen Eigenschaften erläutert werden. In dem darauf folgenden Kapitel (**Kapitel 3**) wird dann auf das Potential verschiedener Präparationsmethoden von Trägerkatalysatoren eingegangen, die Partikelgröße, Partikelform, Partikelzusammensetzung und eine Funktionalisierung der Partikeloberfläche zu kontrollieren und damit die Oberflächengeometrie und die elektronischen Struktur der Metallnanopartikel gezielt zu beeinflussen.

## 2 Einfluss von Oberflächengeometrie und elektronischer Struktur

### 2.1 Einfluss der Oberflächengeometrie

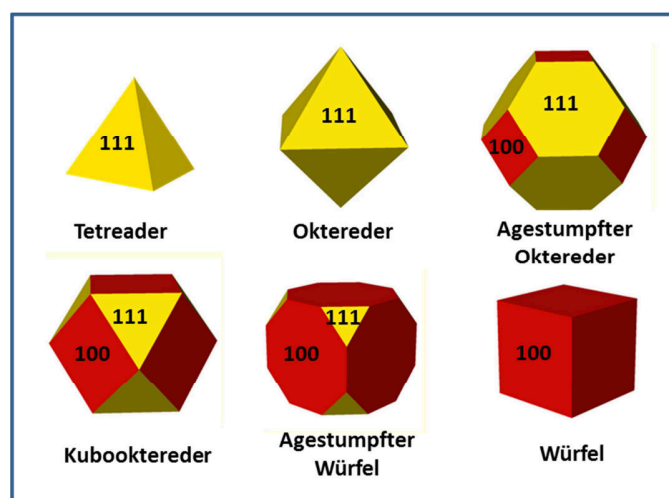
Neben der elektronischen Struktur ist die Oberflächengeometrie von Metallnanopartikeln ein wichtiger Faktor, welcher deren katalytische Eigenschaften definiert.<sup>[6, 11, 12]</sup> Reaktionen, bei denen die Reaktionsgeschwindigkeit der unterschiedlichen Reaktionspfade und damit deren Produktverteilung von der geometrischen Oberflächenbeschaffenheit des Katalysators abhängen, werden allgemein als struktursensitiv bezeichnet.<sup>[5, 11]</sup> Die geometrische Oberflächenbeschaffenheit beeinflusst die katalytische Reaktion vor allem durch Anwesenheit von Adsorptionszentren bestimmter Geometrie, die für die Adsorptionsgeometrien von Reaktanden und Reaktionsintermediaten und damit auch für deren Reaktivität entscheidend sind.<sup>[11]</sup> Die Bereitstellung von Adsorptionszentren einer bestimmten Geometrie kann unter anderem durch die Anwesenheit von Oberflächen mit einer definierten kristallographischen Orientierung geschehen.<sup>[11, 15]</sup> In der selektiven Hydrierung von Crotonaldehyd zu Crotylalkohol (**Abbildung 3a**) wurde Pt mit einer [111]-terminierten Oberfläche gegenüber der Pt [100]-Orientierung eine leicht verbesserte Selektivität für die Bildung des gewünschten Produktes zugeschrieben.<sup>[38-40]</sup> Basierend auf dichtefunktional-theoretischen (DFT) Berechnungen wurden für Crotonaldehyd verschiedene stabile Adsorptionsgeometrien auf Pt gefunden (**Abbildung 3b**),<sup>[41]</sup> wobei sich die Stabilitäten dieser Adsorptionsgeometrien auf den verschiedenen Pt-Flächen (111, 110, 100) voneinander unterscheiden.<sup>[38]</sup> Es wird nun vermutet, dass im Falle von Pt[111]-terminierten Flächen eine höhere Stabilität der Adsorptionsgeometrien des Crotonaldehyds, bei denen die Carbonylgruppe an die Pt Oberfläche koordiniert ist (**Abbildung 3b**, Geometrie II & III),



**Abbildung 2:** a) Reaktionsschema der Hauptreaktionswege in der selektiven Hydrierung von Crotonaldehyd. b) Die drei stabilsten Adsorptionsgeometrien von Crotonaldehyd auf Pt-[111].<sup>[41]</sup>

die Hydrierung dieser Bindung erleichtert. Das Ergebnis ist eine verbesserte Selektivität Pt[111]-terminierter Flächen im Vergleich zu [110]- und [100]-terminierten Flächen.<sup>[14, 39]</sup>

Im Falle von Nanopartikeln ist die Anwesenheit von Oberflächen einer bestimmten Orientierung abhängig von der Partikelgröße und Form.<sup>[26]</sup> Während oktaedrische und tetraedrische Partikel ausschließlich [111]-terminierte Oberflächen besitzen, nimmt der relative Anteil dieser Flächen für Partikel mit zunehmend kubischer Symmetrie zugunsten der [100] Fläche immer mehr ab (Abbildung 3).<sup>[26]</sup>



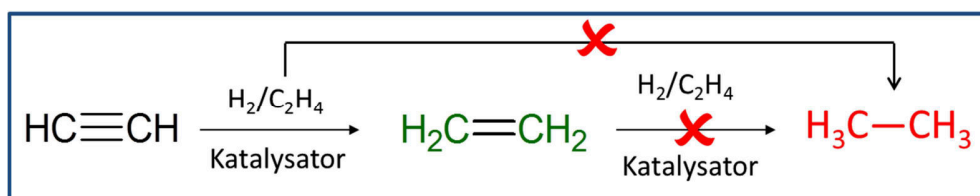
**Abbildung 3:** Anteil der [100] und [111]-Flächen in Abhängigkeit der Pt Partikelform.<sup>[42]</sup>



Neben der Partikelform ist aber auch die Partikelgröße ausschlaggebend für die Ausbildung bestimmter Flächenorientierungen. Während die Oberfläche kleiner Partikel von unter 2 nm aufgrund ihrer starken Krümmung einen großen Anteil Stufen und Kanten aufweist,<sup>[43]</sup> steigt der Anteil ausgedehnter Facetten mit zunehmender Partikelgröße.<sup>[44]</sup> Zusammen mit der Koordinationszahl der Oberflächenatome steigt die thermodynamische Stabilität der verschiedenen Flächen in der Reihenfolge  $[110] < [100] < [111]$ , was zu einer bevorzugten Ausbildung von  $[111]$ -terminierten Flächen führt.<sup>[25, 26, 45]</sup> Der zunehmende Anteil ausgedehnter  $[111]$ -terminierter Oberflächen wird häufig als Ursache für die Partikelgrößenabhängigkeit der Pt-katalysierten selektiven Hydrierung von Crotonaldehyd zu Crotylalkohol angeführt.<sup>[14, 39]</sup> Als Ursache für die steigende Selektivität mit zunehmender Partikelgröße werden neben dem zunehmenden Anteil an  $[111]$ -terminierten Oberflächen aber auch sterische Effekte diskutiert.<sup>[46]</sup> Demnach kann die sterische Abschirmung der C=C-Bindung durch die endständige Methylgruppe eine Koordination an ausgedehnte Oberflächen und damit die Hydrierung dieser Bindung erschweren. Dadurch wird die Hydrierung der C=C-Bindung im Vergleich zur C=O-Bindung weniger stark begünstigt und die Selektivität zum Crotylalkohol steigt. Die sterische Abstoßung zwischen den Substituenten der C=C-Bindung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden und der Katalysatoroberfläche erklärt auch die zunehmende Selektivität zu dem ungesättigten Alkohol mit zunehmendem Raumbedarf des Substituenten.<sup>[46]</sup>

Ebenfalls einen großen Einfluss auf die Geometrie der Adsorptionszentren haben sogenannte Promotoren, die dem monometallischen Katalysator hinzugefügt werden können.<sup>[11, 24]</sup> Häufig handelt es sich dabei um ein zweites Metall, welches entweder durch die Bildung einer Legierung mit der katalytisch aktiven Komponente oder durch Dekoration der Partikeloberfläche die Geometrie der Adsorptionszentren verändert.<sup>[11, 12]</sup> Abhängig von den Adsorptionseigenschaften der Reaktanden auf den jeweiligen Metallen, kann es auf diese Weise sowohl zur Ausbildung neuer Adsorptionszentren veränderter Geometrie als auch zu einer Vereinzelung von aktiven Oberflächenatomen kommen.<sup>[12, 47]</sup> Sind für die Adsorption eines Reaktanden mehrere benachbarte Oberflächenatome notwendig, führt eine Vereinzelung von frei zugänglichen Oberflächenatomen zu einer Destabilisierung dieser Adsorptionsgeometrie aufgrund der fehlenden Verfügbarkeit entsprechender Oberflächenensembles.<sup>[11, 24, 47]</sup> Dieser Effekt wird daher auch als „Ensemble-Effekt“ bezeichnet.<sup>[11, 12]</sup> Ein prominentes Beispiel von

höchster industrieller Relevanz, bei dem man sich einen Ensemble-Effekt zunutze macht, ist die Aufreinigung von ethylenreichen Prozessgasen durch die Semi-Hydrierung des in Spuren enthaltenen Acetyls zu Ethylen. Die Herausforderung besteht hier darin, die Dreifachbindung des Acetyls zu hydrieren und gleichzeitig die unerwünschte Hydrierung der C=C-Bindung des Ethylens zu verhindern (Abbildung 4). Dabei macht man sich zunutze, dass die Adsorption von Ethylen größere Oberflächenensembles benötigt als Acetylen. Durch eine Vereinzelung von Oberflächenatomen durch den Zusatz eines weiteren, nicht oder weniger aktiven Metalls wird die Adsorption und damit auch die unerwünschte Hydrierung des Ethylens zum Ethan stärker gehemmt als die Adsorption und Hydrierung des Acetyls.<sup>[24]</sup> Das Ergebnis ist eine deutlich verbesserte Selektivität durch die Unterdrückung der unerwünschten Ethylenhydrierung. Zum Beispiel besitzen PdAg-<sup>[24]</sup>, PdGa-<sup>[48]</sup> oder PtSn- Legierungen<sup>[49]</sup> eine deutlich verbesserte Selektivität im Vergleich zu ihren monometallischen Äquivalenten.



**Abbildung 4:** Reaktionsschema der Hauptreaktionswege in der selektiven Hydrierung von Acetylen zu Ethylen in ethylenreichen Prozessgasströmen.

Ein Ensemble-Effekt kann auch durch organische Moleküle hervorgerufen werden, die stark an die Metalloberfläche adsorbieren und so Oberflächenatome für die Adsorption der Reaktanden blockieren. Eine bereits seit längerem industriell angewandte Methode der Selektivitätssteuerung ist eine gezielte Vergiftung des Katalysators durch kontinuierliches Beimischen von stark adsorbierenden Molekülen wie Kohlenstoffmonoxid (CO) oder Thiolen zu dem Prozessgasstrom.<sup>[24]</sup> Die selektivitätssteigernde Wirkung beruht hier auf der kompetitiven Adsorption der Co-Adsorbate, welche mit anderen Reaktanden um Adsorptionsplätze auf der Oberfläche konkurrieren. Diesen Effekt macht man sich ebenfalls bei der Semi-Hydrierung von Acetylen zunutze. Analog zu dem Ensemble-Effekt hervorgerufen durch den Zusatz eines zweiten Metalls, wird durch die Vereinzelung von Oberflächenatomen aufgrund der partiellen Vergiftung der Oberfläche mit CO die Adsorption und damit auch die unerwünschte Hydrierung des Ethylens zum Ethan stärker gehemmt als die Adsorption und Hydrierung des Acetyls.<sup>[24]</sup> Zusätzlich ist für die Selektivitätssteigerung auch von Vorteil, dass Acetylen deutlich stärker an

die Katalysatoroberfläche bindet als sein Hydrierprodukt Ethylen. Daher wird durch die Konkurrenz mit Co-Adsorbaten (CO oder andere stark adsorbierende Moleküle) um die freien Adsorptionsplätze die Adsorption und damit auch die unerwünschte Hydrierung des Ethylens zum Ethan stärker gehemmt als Adsorption und Hydrierung des Acetylens.<sup>[24]</sup>

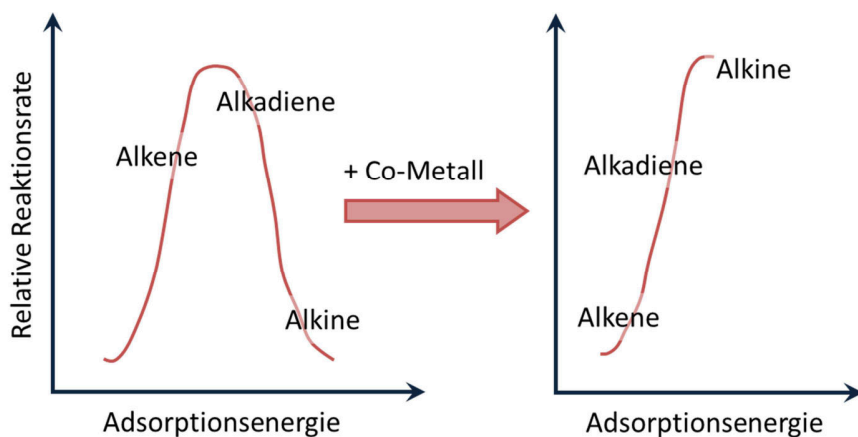
Ein großer Nachteil dieser Methode ist allerdings, dass die Anwesenheit von CO im Reaktorgasstrom unerwünschte Nebenreaktionen, wie zum Beispiel die Bildung von „green oil“ durch Polymerisation des Acetylens, beschleunigt.<sup>[24]</sup> Neuere Studien verfolgen einen Ansatz, welcher einer Funktionalisierung der Nanopartikeloberfläche mit organischen Liganden während der Synthese ähnlich ist. Einziger Unterschied besteht darin, dass hier ein kommerzieller Katalysator bestehend aus geträgerten Pd Nanopartikeln nachträglich durch Aufbringen eines SAMs funktionalisiert wird.<sup>[21-23]</sup> McKena et al.<sup>[22, 23]</sup> haben beobachtet, dass die Funktionalisierung von Pd/TiO<sub>2</sub> Katalysatoren mit einer Monolage Diphenylsulfid oder Triphenylphosphin zu einer deutlich verbesserten Selektivität in der Acetylenhydrierung führt. Gleichzeitig konnte die Bildung von Polymersiationsprodukten reduziert werden, sodass eine Funktionalisierung der Katalysatoren gegenüber dem Zusatz von Co-Adsorbaten zum Prozessgas deutliche Vorteile bietet.

## 2.2 Einfluss der elektronischen Struktur

Eine Veränderung der Oberflächengeometrie von Metallnanopartikeln, durch Veränderung der Partikelgröße und –form oder durch den Zusatz von Promotoren, geht häufig Hand in Hand mit einer gleichzeitigen Veränderung der elektronischen Eigenschaften.<sup>[6, 16]</sup>

Im Falle bimetallischer Verbindungen führt die Wechselwirkung der beiden Metalle häufig zu einer Veränderung ihrer elektronischen Bandstruktur.<sup>[16, 17]</sup> Die Veränderung der elektronischen Bandstruktur beeinflusst wiederum die Wechselwirkung des Metall-d-Bandes mit den Molekülorbitalen von Adsorbaten, was eine Änderung ihrer Reaktivität zur Folge hat.<sup>[12, 17, 50]</sup> Im Falle von bimetallischen Pd<sub>x</sub>M<sub>y</sub> (M = Ag, Au, Co, Zn) Katalysatoren kann (neben einem geometrischen Einfluss; siehe oben) auch eine veränderte Adsorptionsenergie der Reaktanden eine entscheidende Rolle bei der selektiven Hydrierung ungesättigter Kohlenwasserstoffen spielen.<sup>[12, 51]</sup> Zur Veranschaulichung ist der Einfluss eines zweiten Metalls auf die Adsorptionsenergie und die resultierenden Reaktionsraten von ungesättigten

Kohlenwasserstoffen in [Abbildung 5](#) dargestellt. Gemäß dem Prinzip von Sabatier führt eine zu starke Adsorption der Reaktanden zu einer geringen Reaktivität der Oberflächenintermediate. Eine zu schwache Bindung führt hingegen zu einer unzureichenden Aktivierung der Reaktanden und damit ebenfalls zu einer geringen Reaktionsrate. Die bestmögliche Aktivität eines Metalls für die Katalyse einer bestimmten Reaktion wird somit nur dann erreicht, wenn die Reaktanden weder zu schwach, noch zu stark an die Katalysatoroberfläche binden. Dieses Optimum ist im Falle von monometallischen Pd für Alkadiene und Alkene nahezu erreicht ([Abbildung 5](#)), während die starke Adsorption von Alkinen zu einer geringen Reaktivität des Oberflächenintermediates führt. Im Gegensatz dazu ermöglicht eine geringere Adsorptionsenergie der Alkine auf bimetallic Pd-Katalysatoren eine deutliche Steigerung ihrer Reaktivität. Gleichzeitig werden die Alkene und Alkadiene durch die geschwächte Adsorption weniger stark aktiviert und ihre Reaktionsrate sinkt. Das Ergebnis ist eine verbesserte Selektivität bei der Hydrierung von Alkinen in Gegenwart von Alkenen oder Alkadienen durch die Verschiebung der relativen Reaktionsraten zugunsten der Alkinhydrierung.<sup>[12]</sup>



**Abbildung 5:** Einfluss eines zweiten Metalls auf die Adsorptionsenergie von ungesättigten Kohlenwasserstoffen auf Pd und die hieraus resultierenden Reaktionsraten.<sup>[52]</sup>

Auch durch die Bindung von Adsorbaten, Liganden oder SAMs an die Partikeloberfläche können die elektronischen Eigenschaften des Metalls verändert werden. Marshall et al.<sup>[21]</sup> konnten durch die nachträgliche Oberflächenfunktionalisierung geträgerter Pd-Katalysatoren mit Alkanthiol-SAMs eine Selektivitätssteigerung in der Hydrierung von 1-ethoxy-3-butene (EPB) zu 1-ethoxy-3-butane von 20 % auf über 90 % erzielen. Der Einfluss des Thiols auf das Pd wurde

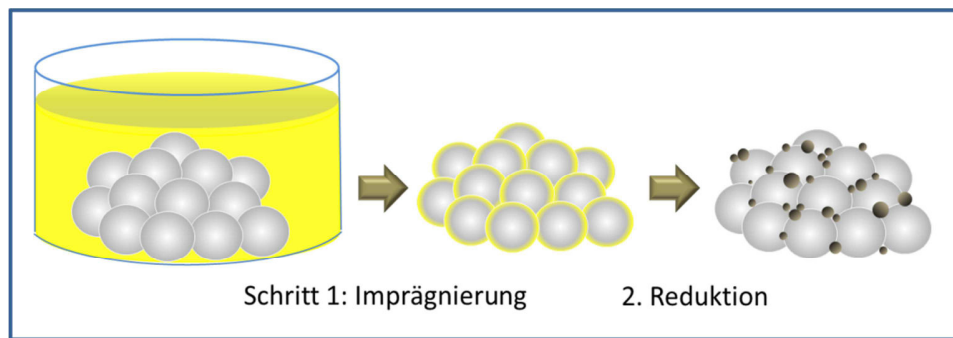
hier sowohl im Zusammenhang mit geometrischen Effekten – durch Beeinflussung der Größe von verfügbaren Oberflächenensembles – als auch im Zusammenhang mit elektronischen Effekten diskutiert. Es konnte gezeigt werden, dass die Schwefelkopfgruppe der SAMs hier eine entscheidende Rolle für die Selektivitätssteigerung spielt. Daher wurde vermutet, dass der Einfluss des Schwefels auf die elektronische Struktur des Pd dominiert.

Die genannten Beispiele demonstrieren deutlich den starken Einfluss struktureller Parameter wie Partikelgröße und -form, Partikelzusammensetzung sowie die Funktionalisierung der Partikeloberfläche auf die katalytischen Eigenschaften. Die Kontrolle über diese Parameter bei der Herstellung von Katalysatoren ist daher von fundamentaler Bedeutung. In der heterogenen Gasphasenkatalyse bestehen Katalysatoren häufig aus der aktiven Komponente (z.B. den Metallnanopartikeln) aufgebracht auf ein geeignetes Trägermaterial wie MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, etc.<sup>[1, 5]</sup> Der Träger ermöglicht dabei eine Materialersparnis der teuren Metalle, da er NP gegen Agglomeration und Sintern stabilisiert und somit eine hohe aktive Oberfläche sicherstellt. Darüber hinaus spielt er eine entscheidende Rolle in der Gewährleistung von Wärme- und Stofftransport.<sup>[53]</sup> Im nächsten Kapitel wird auf die Herstellungsverfahren solcher Trägerkatalysatoren und ihre Vor- und Nachteile in der Kontrolle struktureller Parameter näher eingegangen.

### 3 Herstellung von Trägerkatalysatoren

#### 3.1 Trägerbasierte Syntheseverfahren

Ein Großteil der industriell angewandten Trägerkatalysatoren wird über trägerbasierte Syntheseverfahren hergestellt. Dazu wird zunächst der Träger mit den Präkursoren der aktiven Komponente (in der Regel Salze) imprägniert und diese anschließend durch eine Nachbehandlung in ihre aktive Form überführt.<sup>[54]</sup> Im Falle von Edelmetallkatalysatoren beinhaltet diese Nachbehandlung eine Kalzinierung mit anschließender thermischer Reduktion der Metallpräkursoren ([Abbildung 7](#)).<sup>[30]</sup> Diese Methode zur Herstellung geträgerter Metallnanopartikel hat jedoch den Nachteil, dass das Partikelwachstum während der thermischen Nachbehandlung nur schwer zu kontrollieren ist, da Ostwaldreifung und Sintern der Partikel leicht zu einer sehr breiten Größenverteilung führen.<sup>[30]</sup> Die endgültige



**Abbildung 6:** Prinzip der „Incipient Wetness Impregnation“ als Beispiel für eine trägerbasierte Synthesemethode. Das Trägermaterial wird zunächst mit einer Lösung der Metallsalze imprägniert. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels werden in einem zweiten Schritt die Partikel durch Kalzinierung mit anschließender Reduktion der Metallpräkursoren unter  $H_2$  bei zumeist hohen Temperaturen gebildet.

Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung hängt dabei nicht nur von der Nachbehandlungsdauer und den hier herrschenden Temperaturen, sondern auch von dem verwendeten Metallsalz (im Hinblick auf sein Gegenion), der jeweiligen Metallbeladung sowie der Oberflächenchemie des Trägers ab.<sup>[54]</sup> Die Oberflächenchemie ist entscheidend für die Träger-Metall-Wechselwirkung, welche das Nukleationsverhalten und die Dispersion der Metalle auf der Trägersoberfläche bestimmt.<sup>[54]</sup> Starke Träger-Metall-Wechselwirkungen (SMSI) können insbesondere bei der Herstellung bimetallischer Katalysatoren Probleme mit sich bringen. So können unterschiedlich stark ausgeprägte Wechselwirkungen mit dem Trägermaterial zu einer unterschiedlichen Verteilung der Metalle auf der Trägersoberfläche führen. Daraus kann wiederum eine starke Inhomogenität in der Partikelzusammensetzung resultieren.<sup>[55]</sup> Besonders ausgeprägt ist diese Problematik bei der Herstellung geträgerter CoPd NP. So haben Wang et al.<sup>[56]</sup> beispielsweise gezeigt, dass bei der Abscheidung von Co und Pd auf Kohlenstoffnanoröhren in einer nasschemischen Polyolsynthese lediglich monometallische Pd Partikel gebildet wurden, während Co fein verteilt auf der Trägersoberfläche abgeschieden wurde. Eine bimetallische CoPd Phase wurde erst nach einer nachträglichen thermischen Behandlung unter  $H_2$  beobachtet. Über die genaue Zusammensetzung der Partikel wurde jedoch keine Auskunft gegeben. Die thermische Behandlung führte außerdem zu einer breiten Größenverteilung der Partikel. Ähnlich wie bei der nasschemischen Synthese geträgerter CoPd NP haben Carlsson et al.<sup>[57]</sup> auch unter kontrollierten Ultrahochvakuumbedingungen (UHV-Bedingungen) ein unterschiedliches Nukleationsverhalten bei der Abscheidung von Co und Pd

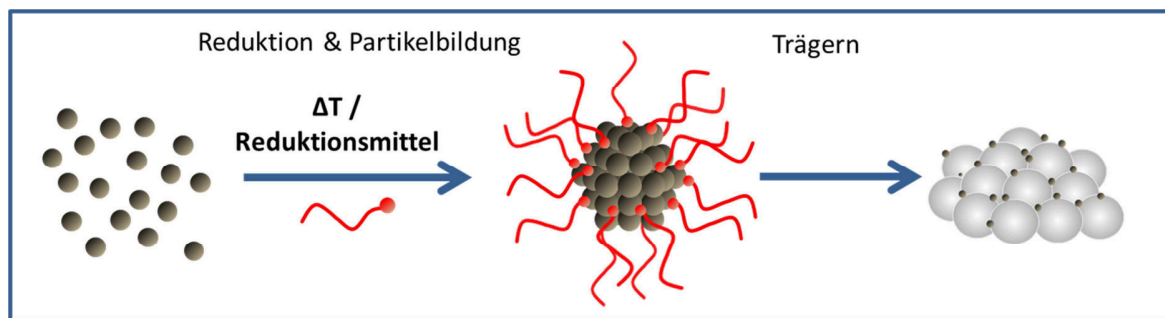
auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - beobachtet und dies auf verschieden stark ausgeprägte Träger-Metall-Wechselwirkungen zurückgeführt.

Aufgrund dieser Unwägbarkeiten der trägerbasierten Katalysatorherstellung, besteht großes Interesse an der Entwicklung alternativer Präparationsmethoden, welche die Herstellung von mono- und bimetalischen NP mit wohl-definierter Größe, Form, und Zusammensetzung ermöglichen. Ein vielversprechender Syntheseansatz, der ein hohes Maß an Strukturkontrolle erlaubt, ist die kolloidchemische Synthese von Nanopartikeln. Hier findet die Partikelbildung in der Reaktionslösung und in Abwesenheit eines Trägermaterials statt. Auf diese Art der Nanopartikelpräparation und ihre Vorteile wird im Folgenden näher eingegangen.

### 3.2 Kolloidchemische Syntheseverfahren

Aufgrund der Möglichkeitsvielfalt, das Partikelwachstum in der Lösung gezielt zu beeinflussen und so strukturelle Parameter wie Partikelgröße, Form und Zusammensetzung zu kontrollieren, haben kolloidale Methoden zur Herstellung von Nanomaterialien in den vergangenen Jahren mehr und mehr an Bedeutung gewonnen.<sup>[25-27, 29, 30]</sup>

Im Unterschied zu konventionellen Syntheseverfahren zeichnet sich der kolloidale Syntheseansatz dadurch aus, dass die Partikelbildung in der Regel vollständig in Lösung und in Abwesenheit eines Trägermaterials stattfindet.<sup>[29]</sup> Die entstehenden Nanopartikel sind entweder durch das Lösungsmittel selbst<sup>[58]</sup> oder durch die Gegenwart von organischen Liganden stabilisiert, welche über eine Kopfgruppe (Amin, Thiol, Phosphan) an die Partikeloberfläche koordinieren.<sup>[26]</sup> Nach erfolgreicher Synthese lassen sich die Partikel dann auf geeignete Trägermaterialien aufbringen (**Abbildung 7**). Dies ermöglicht eine hohe Flexibilität in der Wahl des Trägermaterials, da das Partikelwachstum nicht wie bei traditionellen Synthesemethoden durch die Oberflächenchemie des Trägers beeinflusst wird. Darüber hinaus erlaubt dies auch die Durchführung systematischer Vergleichsstudien bezüglich eines Einflusses des Trägers auf die katalytischen Eigenschaften der Partikel, da identische Partikel auf unterschiedliche Materialien aufgebracht werden können.

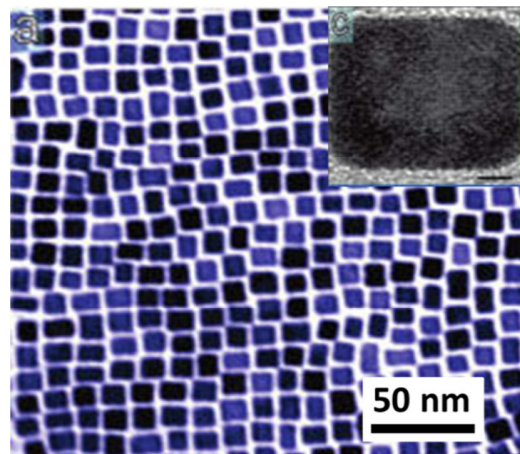


**Abbildung 7:** Prinzip der ligandenbasierten kolloidchemischen Herstellung von Trägerkatalysatoren. Die Nukleation und Partikelbildung findet in der Reaktionslösung statt. Organische Liganden dienen hier sowohl der Partikelstabilisation als auch als strukturgebende Komponente.

Die Liganden dienen bei der Synthese nicht nur als Schutz gegen Agglomeration, indem sie die Partikel durch ihren sterischen Raumbedarf auf Abstand halten. Durch die Koordination an die Oberflächenatome des Partikels führen sie auch zu einer Stabilisierung der Partikeloberfläche durch Herabsetzen der freien Oberflächenenergie.<sup>[25-27]</sup> Die Stabilisierung der Partikeloberfläche geht mit einer herabgesetzten Wachstumsgeschwindigkeit einher und beeinflusst so die Größe der entstehenden Partikel.<sup>[26]</sup> Darüber hinaus kann durch eine spezifische Adsorption von Liganden auf Oberflächen mit einer bestimmten kristallographischen Orientierung die Wachstumsgeschwindigkeit des Partikels entlang dieser Orientierung im Verhältnis zu den übrigen Oberflächenorientierungen gezielt beeinflusst werden.<sup>[26]</sup> Die Folge ist ein anisotropes Partikelwachstum, welches die Ausbildung bestimmter Partikelformen (kubisch, tetraedisch, usw.) mit sich bringt (Abbildung 9 und Abbildung 3).

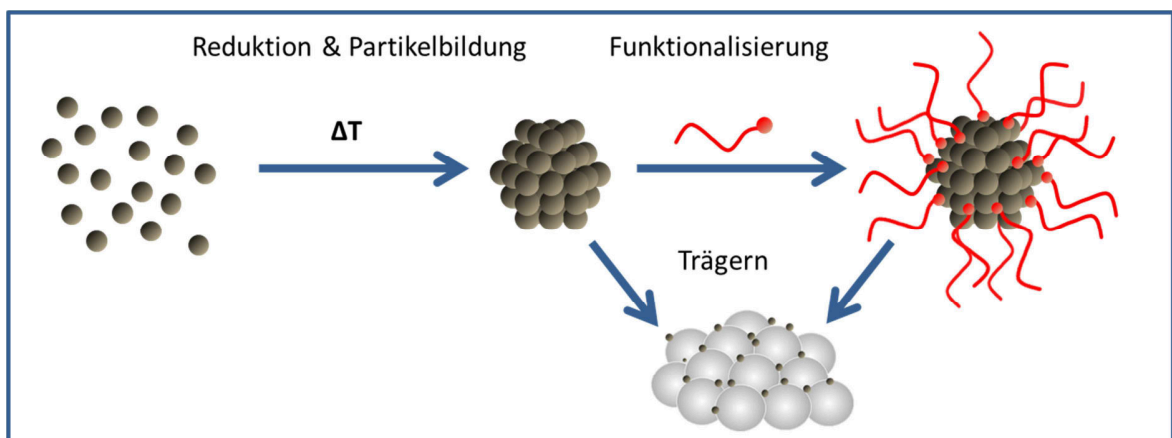
Neben der Verwendung von organischen Liganden gibt es aber auch eine Fülle weiterer Möglichkeiten, das Partikelwachstum zu beeinflussen, wie z.B. durch das verwendete Lösungsmittel, das Reduktionsmittel, die verwendeten Ausgangssalze, die Reaktionstemperatur oder durch den pH-Wert der Lösung.<sup>[25, 26]</sup> So wurden auch kolloidchemische Synthesemethoden entwickelt, die ganz ohne die Anwesenheit von Liganden auskommen. Eine Methode, auf die an dieser Stelle näher eingegangen werden soll, ist die sogenannte „basische Ethylenglykollmethode“. Das Ethylenglykol dient hier als Lösungsmittel, Reduktionsmittel und durch Koordination an die Partikeloberfläche gleichzeitig auch als Stabilisator.<sup>[58, 59]</sup> Der Zusatz von Liganden zur Stabilisierung der Partikel ist daher nicht notwendig. Stattdessen können die Partikel, falls erwünscht, nachträglich mit verschiedenen Liganden funktionalisiert werden.





**Abbildung 8:** Formkontrolle durch Liganden am Beispiel von Pt NP. Entscheidend für die Ausbildung der kubischen Partikel ist (neben den Reaktionsbedingungen) die Anwesenheit von Oleylamin und Ölsäure zur Stabilisierung der Oberflächen mit 100-Orientierung.<sup>[31]</sup>

(Abbildung 9). Auf diese Weise ist der Ligand der einzige veränderte Parameter, während Partikelgröße und Zusammensetzung unverändert bleiben. Nur so können evtl. veränderte Partikeleigenschaften, wie eine veränderte Oberflächengeometrie oder elektronische Struktur, eindeutig einem Einfluss der Liganden zugeordnet werden. Eine „ligandenfreie“ Synthese hat darüber hinaus den Vorteil, dass die Liganden, sofern ihre Anwesenheit in der Katalyse unerwünscht ist, nicht durch eine Vorbehandlung entfernt werden müssen. So besteht nicht die Gefahr, dass die Strukturkontrolle durch die zum Teil drastischen Bedingungen (Temperatur, oxidative Bedingungen) während der Vorbehandlung verloren geht.



**Abbildung 9:** Prinzip der „ligandenfreien“ Ethylenglykol-Methode. Die Partikel sind während der Synthese durch das Lösungsmittel stabilisiert und können anschließend entweder mit verschiedenen Liganden funktionalisiert werden oder direkt auf einem geeigneten Träger abgeschieden werden.

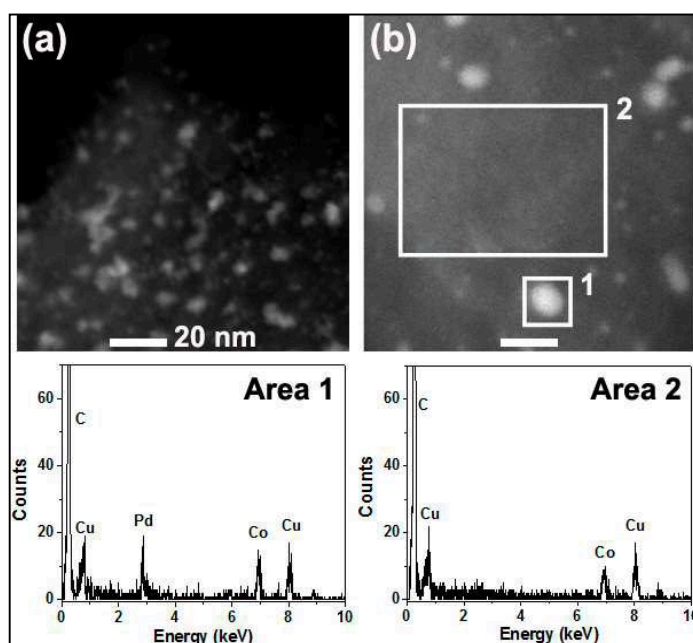
Die „ligandenfreie“ Synthese lässt sich jedoch nicht uneingeschränkt für die Partikelsynthese aller Elemente und Elementkombinationen anwenden. Bisher konnten erfolgreich Pt, Rh, Ru, Os, Ir und ihre Kombinationen hergestellt werden.<sup>[58, 59]</sup> Darüber hinaus wurde in **Publikation I** eine leicht veränderte basische EG-Methode zur Synthese von PtSn Nanopartikel vorgestellt.<sup>[60]</sup> Die Synthese monometallischer Co NP und Pd NP sowie bimetallischen CoPd NP bedarf hingegen einer weiteren Stabilisierung der Partikel durch Liganden wie zum Beispiel Polyvinylpyrrolidon (PVP).<sup>[61]</sup> Sterisch anspruchsvolle Polymere wie PVP können jedoch für eine katalytische Anwendung der CoPd NP unter Umständen hinderlich sein, da sie unter Reaktionsbedingungen die Diffusion der Gase an die Partikeloberfläche behindern und dadurch Aktivitäten und Selektivitäten beeinflussen. Um einen solchen Effekt der Polymerliganden zu vermeiden ohne sie durch eine thermischen Behandlung vor der Katalyse entfernen zu müssen, wurde zunächst nach anderen Möglichkeiten gesucht, CoPd Partikel während der Synthese zu stabilisieren. Bei der in Kapitel 3.1 bereits angesprochenen Synthese nach Wang et al.<sup>[56]</sup>, geschieht diese Stabilisation durch die Anwesenheit des Trägermaterials in der Reaktionslösung. Jedoch führt das unterschiedliche Nukleationsverhalten der beiden Metalle hier zu einer inhomogenen Dispersion der Metalle auf der Partikeloberfläche. Daher wurde in **Publikation III** zunächst untersucht, inwiefern das Polyolverfahren nach Wang et al.<sup>[56]</sup> im Hinblick auf eine homogenere Abscheidung der beiden Metalle durch die Verwendung verschiedener Trägermaterialien optimiert werden kann. Die in dieser Studie erzielten Ergebnisse werden nachfolgend in Kapitel 4.1 vorgestellt.

## 4 Synthese und katalytische Eigenschaften bimetallischer CoPd NP

### 4.1 Trägerbasierte Herstellung bimetallischer CoPd-Katalysatoren nach Wang et al.<sup>[56]</sup>

In Analogie zu dem Vorgehen zu Wang et al.,<sup>[56]</sup> wurden die Metallsalze  $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{PdCl}_2$  (entsprechend einem atomaren Co/Pd-Verhältnis von 1:1) in Ethylenglykol (EG) unter basischen Bedingungen ( $\text{pH} > 13$ ) gelöst und das Trägermaterial direkt zu der Reaktionslösung gegeben. Anschließend wurden die Metallsalze unter Erhitzen der Reaktionslösung ( $T = 100^\circ\text{C}$ ) durch EG reduziert. Die Nukleation und Reifung der Partikel findet dabei direkt auf der Trägeroberfläche statt. Um den Einfluss des Trägermaterials auf die Partikelbildung zu untersuchen, wurden in

dieser Studie verschiedene Trägermaterialien verwendet (Aktivkohle, MgO,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) und die Katalysatoren anschließend mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Energiedispersiver-Röntgenspektroskopie (EDX) untersucht. Die Charakterisierung der Katalysatorsysteme mittels TEM/EDX zeigte, dass bei der Verwendung von Aktivkohle und MgO als Träger die gebildeten Nanopartikel hauptsächlich Pd enthielten, während Co fein verteilt auf der Trägeroberfläche abgeschieden wurde. Diese Beobachtungen decken sich mit denen von Wang et al.,<sup>[56]</sup> die bei der Synthese von CoPd-Partikeln geträgert auf Kohlenstoffnanoröhren eine bimetallische CoPd Phase erst nach einer nachträglichen thermischen Behandlung unter H<sub>2</sub> erhielten. Daher wurden die hier untersuchten Katalysatorsysteme 2 h lang in 10 % H<sub>2</sub>/ 90% N<sub>2</sub> bei 510 °C reduziert und erneut mittels TEM und EDX untersucht. Die Ergebnisse der TEM/EDX-Analyse sind in [Abbildung 10](#) beispielhaft für Aktivkohle gezeigt. Das Sintern der Partikel durch die hohen Temperaturen während der Reduktion der Katalysatoren führte zu einem Anstieg des durchschnittlichen Partikeldurchmessers und einer Verbreiterung der Partikelgrößenverteilung von 2.9 +/- 0.7 nm ([Abbildung 10a](#)) auf 6.5 +/- 3.2 ([Abbildung 10b](#)). Für einen großen Teil der Partikel war die chemische Zusammensetzung der Partikel vergleichbar mit dem eingesetzten Verhältnis der Metallepräkursoren (Co/Pd = 1:1). Dennoch zeigte die EDX-Analyse von partikelfreien Bereichen des Katalysators ([Abbildung 10b](#)), dass ein Teil des Co nach wie vor fein verteilt auf der Trägeroberfläche vorlag. Darüber hinaus wurden auch große Partikelagglomerate von über 50 nm gefunden, welche hauptsächlich Pd enthielten. Ähnliche Ergebnisse wurden für MgO erhalten, jedoch hatte hier das Co-Signal im EDX-Spektrum für partikelfreie Bereiche eine geringere Intensität als bei dem CoPd/Aktivkohle Katalysator. Darüber hinaus wurden hier deutlich mehr Trägerbereiche gefunden, die frei von einer Kobaltschicht waren. Auch die Dispersion der Partikel war im Falle von MgO etwas schlechter. Hier wurde nach der Reduktion ein Anstieg der Partikelgröße von 3.2 +/- 0.8 nm auf 7.8 +/- 1.4 nm beobachtet. Im Gegensatz dazu konnten für CoPd auf  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> keine isolierten Partikel, sondern lediglich große Partikelagglomerate auf und neben dem Träger gefunden werden, welche eine starke Inhomogenität in der Zusammensetzung aufwiesen. Während einige Agglomerate sowohl Co als auch Pd enthielten, waren andere deutlich mit Pd angereichert.



**Abbildung 10:** Scanning TEM und EDX-Spektrum des CoPd/Aktivkohle-Katalysators a) vor und b) nach der Reduktion für 2 h in 10 % H<sub>2</sub>/ 90% N<sub>2</sub> bei 510 °C. Während die EDX-Analyse der Partikel teilweise ähnliche Konzentrationen der beiden Elemente zeigt (Area 1), wurde für partikelfreie Bereiche des Trägers (Area 2) ein deutliches Co-Signal gefunden. Der Vergleich der TEM-Analyse vor und nach der thermischen Vorbehandlung zeigt darüber hinaus einen signifikanten Anstieg der Partikelgröße.

Die Dispersion der beiden Metalle auf den verschiedenen Trägern folgt also dem Trend Aktivkohle > MgO >  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ein möglicher Grund für diese Unterschiede der Partikelbildung können unterschiedliche Dichten an Oberflächendefekten sowie sauerstoffhaltige Oberflächenspezies (z.B. OH-Gruppen) der verschiedenen Träger sein. Oberflächendefekte sowie sauerstoffhaltige Oberflächenspezies spielen eine entscheidende Rolle für die Nukleation und Stabilisierung von Nanopartikeln.<sup>[54, 57, 62]</sup> Sauerstoffhaltige Oberflächenspezies wie OH-Gruppen liegen bei einem pH-Wert oberhalb ihres isoelektrischen Punktes in ihrer deprotonierten Form vor und fördern so durch elektrostatische Wechselwirkung der negativ geladenen Oberfläche und der positiv geladenen Metall-Ionen eine hohe Dispersion der Metalle auf dem Träger.<sup>[54, 63, 64]</sup> Die hohe Defektdichte in der aromatischen Schichtstruktur von Aktivkohle und der großen Menge an sauerstoffhaltigen Oberflächenspezies wie OH-Gruppen, Aldehyde, Phenole und Carboxylgruppen<sup>[63]</sup> kann die Ursache für die hier beobachtete hohe Dispersion der Metalle auf Aktivkohle sein. Im Gegensatz dazu könnte eine zu geringe Defektdichte und/oder Anzahl an sauerstoffhaltigen Oberflächenspezies der Grund für geringe

Dispersion der Metalle auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sein. Auf eine genaue Oberflächencharakterisierung der verschiedenen Trägermaterialien wurde an dieser Stelle verzichtet, da eine detaillierte Korrelation von Oberflächenchemie des Trägers und der Partikelbildung nicht im Vordergrund dieser Studie lag. Die Ergebnisse demonstrieren jedoch deutlich, dass die Partikelbildung direkt auf dem Trägermaterial aufgrund verschieden ausgeprägter Träger-Metall-Wechselwirkung zu Problemen führen kann, welche nur schwer vorhersehbar und noch schwerer zu kontrollieren sind. Selbst durch die Variation des Trägermaterials konnte an dieser Stelle kein zufriedenstellendes Ergebnis im Hinblick auf wohl definierte Modellkatalysatoren mit einer homogenen Zusammensetzung und Größe erzielt werden.

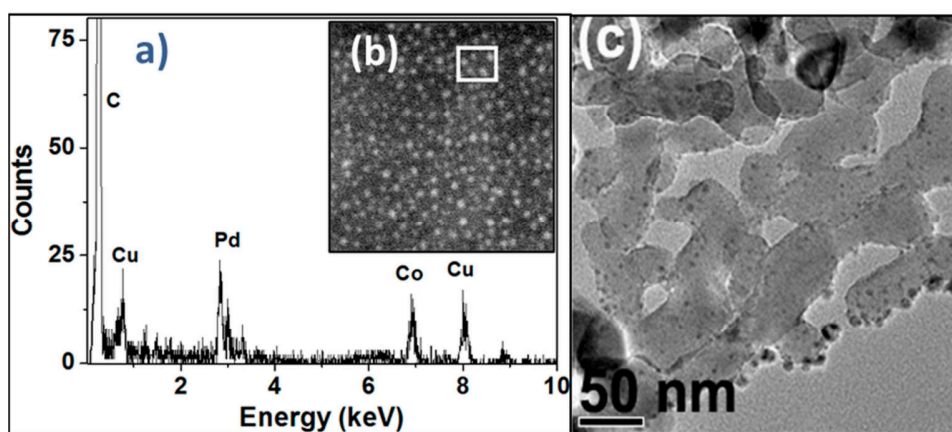
#### **Zusammenfassung 4.1**

In dieser Studie konnten anhand der Synthese von CoPd Partikeln verschiedene Probleme der trägerbasierten Herstellung von Metallkatalysatoren aufgezeigt werden, die auch durch eine Variation des Trägermaterials nicht gelöst werden konnten. Unterschiedliche Träger-Metall-Wechselwirkungen führten hier zu einer unterschiedlichen Nukleation und Verteilung der Metalle auf dem Träger. Während Pd zur Partikelbildung neigt, wurde Co lediglich fein verteilt auf der Trägersoberfläche abgeschieden. Eine thermische Behandlung der Katalysatoren führte zwar analog zu den Ergebnissen von Wang et al.<sup>[56]</sup> zu einer Ausbildung bimetallischer Partikel, diese waren jedoch in ihrer Zusammensetzung und Größe sehr inhomogen. Bei dem Vergleich verschiedener Trägermaterialien zeigte sich außerdem, dass die Partikelbildung stark von der Oberflächenstruktur und Oberflächenchemie des jeweiligen Trägers abhängt. Eine homogene Partikelgrößenverteilung und Metallzusammensetzung konnte jedoch für keines der verwendeten Trägermaterialien beobachtet werden. Als zusätzliches Problem der trägerbasierten Synthese ergab sich ein unkontrolliertes Partikelwachstum durch Sintern der Partikel während einer thermischen Reduktion. Die Herstellung bimetallischer CoPd Partikel mit einer engen Größenverteilung und homogener Zusammensetzung erfordert daher eine alternative Synthesemethode, welche eine bessere Kontrolle über diese Parameter zulässt.

#### **4.2 Kolloidchemische Polyolsynthese von CoPd NP**

Als vielversprechende Alternative zu der trägerbasierten Katalysatorherstellung in EG wurde in Kapitel 3.2 bereits die kolloidchemische Partikelsynthese vorgestellt. In **Publikation III** wurde

eine kolloidchemische Synthesemethode für CoPd NP veröffentlicht, bei der verschiedene Alkohole wie Ethanol oder auch EG als Lösungsmittel und Reduktionsmittel verwendet werden. Die Stabilisierung der Partikel durch PVP macht die Anwesenheit eines Trägermaterials für die Nukleation und Stabilisierung der Partikel überflüssig, sodass die Partikelbildung nicht mehr durch den Träger beeinflusst wird. Stattdessen können die Partikel nach erfolgreicher Synthese nachträglich auf das gewünschte Trägermaterial aufgebracht werden (in dieser Studie MgO). Im Gegensatz zu der trägerbasierten Katalysatorherstellung (Kapitel 3.1) zeigte die strukturelle Charakterisierung der kolloidchemisch hergestellten Katalysatoren mittels TEM und EDX eine enge Größenverteilung der bimetallischen Partikel mit einer homogenen CoPd-Zusammensetzung von 1:1 entsprechend des eingesetzten Metallpräkursor-Verhältnisses (Abbildung 11a).



**Abbildung 11:** a) Die EDX-Analyse der kolloidal hergestellten CoPd NP zeigt eine Partikelzusammensetzung entsprechend des eingesetzten CoPd-Verhältnisses. b) Scanning TEM (50 nm x 50 nm), der weiße Kasten markiert den mit EDX analysierten Bereich. c) CoPd/MgO-Katalysator nach Entfernung des PVP durch Reduktion in  $H_2$  bei 400 °C für 30 min. Der Vergleich der TEM-Analyse vor und nach der thermischen Vorbehandlung zeigt keine signifikante Änderung der Partikelgröße.

### 4.3 Katalytische Eigenschaften der CoPd-Katalysatoren

Um das Potential des kolloidchemischen Ansatzes für die Synthese bimetallischer Trägerkatalysatoren aufzuzeigen, wurden die katalytischen Eigenschaften eines kolloidal hergestellten CoPd-Katalysators in der Semi-Hydrierung von Acetylen zu Ethylen untersucht und mit einem CoPd-Katalysator verglichen, der in Anwesenheit des Trägers (hier MgO) hergestellt wurde (Kapitel 3.1). Die beiden CoPd/MgO-Katalysatoren werden im Folgenden als CoPd/MgO

(t) (trägerbasierte Synthese) und CoPd/MgO (k) (kolloidchemische Synthese) bezeichnet. Zusätzlich wurde als Vergleichssystem auch ein monometallischer Pd-Katalysator mittels des kolloidchemischen Ansatzes hergestellt. Das PVP, welches bei dem kolloidchemischen Ansatz zur Stabilisierung der Partikel in der Lösung eingesetzt wurde, wurde vor dem Einsatz der Katalysatoren in der Semi-Hydrierung von Acetylen zu Ethylen durch eine kurze thermische Behandlung unter milden Bedingungen (400 °C, 30 min) in H<sub>2</sub> entfernt. In früheren Arbeiten dieser Arbeitsgruppe konnte nach einer solchen thermischen Behandlung kein signifikanter Einfluss sterisch anspruchsvoller Polymerliganden auf die katalytischen Partikeleigenschaften beobachtet werden.<sup>[65]</sup> Basierend auf diesen Arbeiten wurde in der vorliegenden Studie ein Einfluss des PVP auf die katalytischen Eigenschaften des CoPd/MgO (k) weitestgehend ausgeschlossen und Änderungen der Aktivität und Selektivität konnten so eindeutig den Unterschieden in der Katalysatorstruktur zugeordnet werden. Darüber hinaus zeigt [Abbildung 11b](#), dass die thermische Vorbehandlung lediglich zu einem geringfügigen Anstieg der Partikelgröße von 3.0 +/- 0.4 nm auf 3.8 +/- 0.9 nm und nicht wie im Falle von CoPd/MgO (t) zu einem starken Sintern der Partikel. (Anstieg des mittleren Partikeldurchmessers von 3.2 +/- 0.8 nm auf 7.8 +/- 1.4 nm).

Wie bereits in Kapitel 2 diskutiert, ist das Ziel der Semi-Hydrierung von Acetylen zu Ethylen die Entfernung von Spuren von Acetylen aus Ethylene-Prozessgasströmen durch selektive Hydrierung des Acetylen zu Ethylen. Die Herausforderung besteht dabei darin, die Co-Hydrierung von Ethylen zu Ethan zu unterdrücken, um große Verluste an Ethylen zu verhindern (siehe dazu auch [Abbildung 4](#)).<sup>[24]</sup>

In [Tabelle 1](#) sind die erzielten Selektivitäten der möglichen Produkte bei einem Umsatz von 80 % zusammengefasst. Neben dem gewünschten Produkt Ethylen, sowie dem totalhydrierten Produkt Ethan wurden auch C<sub>4</sub>H<sub>x</sub>-Kohlenwasserstoffe gefunden, welche aus der Polymerisation von Acetylen resultieren.<sup>[24]</sup> Die Bildung der Polymerisationsprodukte war jedoch unabhängig von der Anwesenheit des Co sowie dessen Verteilung auf der Trägeroberfläche. Im Vergleich zu kolloidal hergestelltem monometallischen Pd wurde für beide bimetallischen CoPd-Proben eine verbesserte Selektivität beobachtet. Eine mögliche Erklärung für die verbesserte Selektivität der bimetallischen Katalysatoren könnte zum einen eine Veränderung der Geometrie von Adsorptionszentren durch den Einbau von Co-Atomen in die Gitterstruktur des Pd sein. Eine



Verkleinerung der Pd-Ensembles beeinflusst dabei die Hydrierung des Ethylen stärker, als die des Acetylen, da für die Hydrierung von Ethylen größere Oberflächenensembles benötigt werden als für die Acetylenhydrierung.<sup>[66]</sup> Ein weiterer Grund für die verbesserte Selektivität der bimetallischen CoPd-Katalysatoren könnte auch eine Veränderung der elektronischen Bandstruktur des Pd durch Co sein. Diese kann zu einer Änderung der Adsorptionsenergie und damit der Reaktionsraten von Acetylen und Ethylen führen.<sup>[12, 52]</sup> Die hier beobachtete Selektivität von CoPd/MgO (t) liegt bei gleichem Umsatz zwischen der des monometallischen Pd-Katalysator und CoPd/MgO (k). Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass im Falle des CoPd/MgO (t)-Katalysators ein signifikanter Teil des Co fein verteilt auf der Trägeroberfläche abgeschieden wurden. Der tatsächliche Co-Gehalt der Partikel des CoPd/MgO (t)-Katalysators ist damit geringer als der Co-Gehalt des CoPd/MgO (k)-Katalysators. Dadurch ist der geometrische und elektronische Einfluss des Co und damit auch die Selektivitätssteigerung weniger stark ausgeprägt. Im Vergleich zu den beiden kolloidchemisch hergestellten Katalysatoren waren aufgrund der höheren Partikelgröße des CoPd/MgO (t)-Katalysators höhere Temperaturen (150 °C) notwendig, um einen Umsatz von 80 % zu erreichen (siehe [Tabelle 1](#)). Eine Temperaturerhöhung wirkt sich in der Semi-Hydrierung von Acetylen positiv auf die Selektivität aus, da die Desorptionsrate des Ethylens mit zunehmender Temperatur stärker ansteigt, als die Rate der Ethylenhydrierung.<sup>[67]</sup> Dies unterstreicht zusätzlich die bessere Selektivität des kolloidchemisch hergestellten CoPd-Katalysators, dessen Selektivität selbst bei geringerer Temperatur (110 °C,  $S_{C_2H_4}$  59 %) über der des CoPd/MgO (t)-Katalysators liegt (150 °C,  $S_{C_2H_4}$  40 %).

**Tabelle 1:** Vergleich der Selektivitäten der verschiedenen Katalysatoren bei 80 % Umsatz, einer Flussgeschwindigkeit von 50 ml/min mit 0.5 Vol.%  $C_2H_2$ , 1 Vol.%  $H_2$ , 70 Vol.%  $C_2H_4$  und 28.5 Vol.%  $N_2$ .

	Pd/MgO (k)	CoPd/MgO (t)	CoPd/MgO (k)
Temperatur	110 °C	150 °C	110 °C
Umsatz $C_2H_2$	80 %	80 %	80 %
$S_{C_2H_4}$	5 %	40 %	59 %
$S_{C_2H_6}$	88 %	54 %	33 %
$S_{C_4H_x}$	7 %	6%	7 %



### **Zusammenfassung: Kapitel 4**

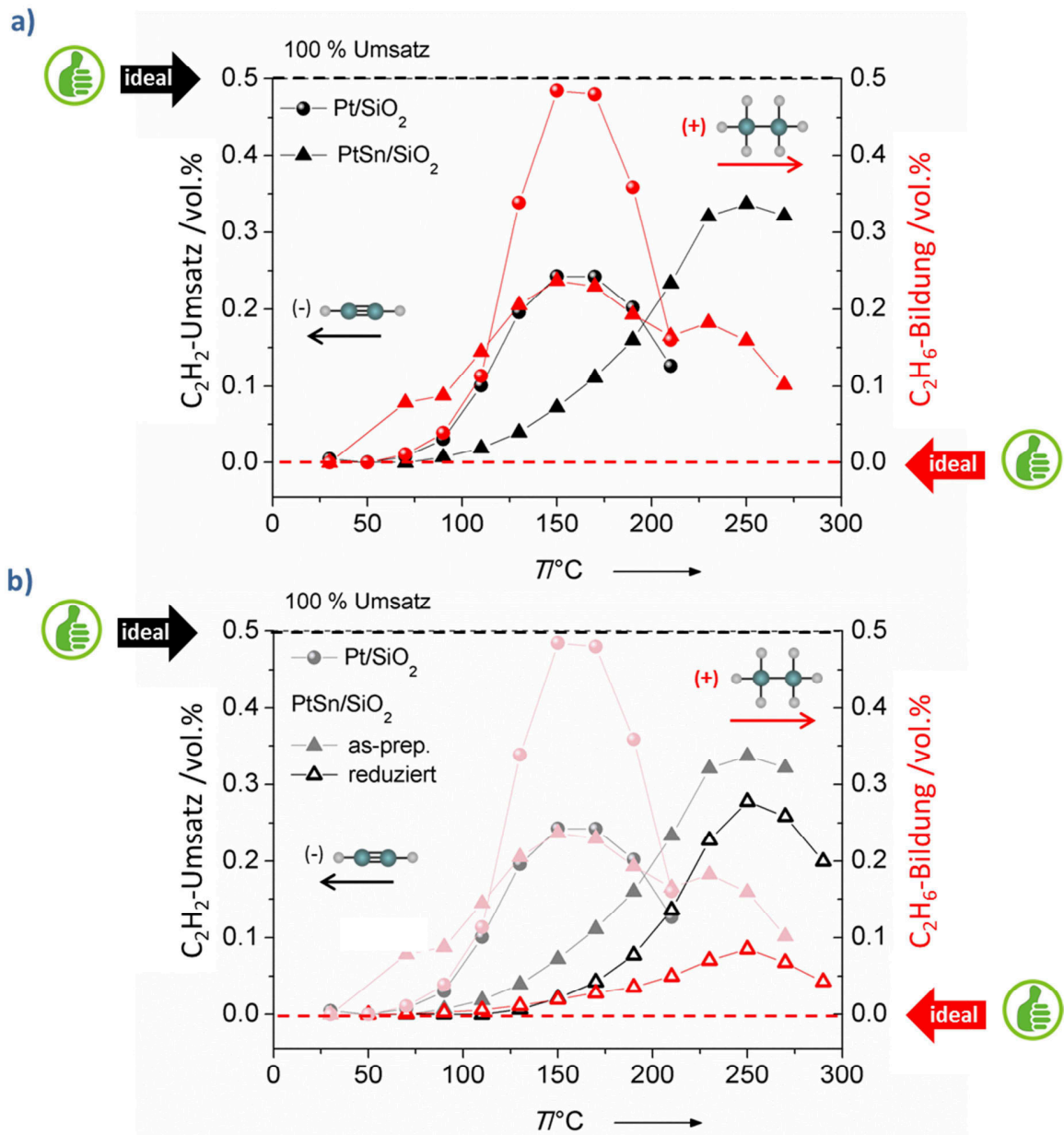
Der direkte Vergleich von CoPd-Katalysatoren, die durch unterschiedliche Präparationsmethoden hergestellt wurden, hat gezeigt, dass die kolloidchemische Synthese bimettallischer Nanopartikel deutliche Vorteile gegenüber einer trägerbasierten Synthese bietet. Mittels der kolloidchemischen Synthese konnten Nanopartikel mit wohl definierter Zusammensetzung und Partikelgrößenverteilung hergestellt und anschließend auf das gewünschte Trägermaterial aufgebracht werden. Im Gegensatz dazu wurde bei der trägerbasierten Präparationsmethode ein Teil des Co fein verteilt auf der Trägeroberfläche abgeschieden, sodass die tatsächliche Partikelzusammensetzung von dem eingesetzten Verhältnis der Metallpräkursoren abwich. Der Vergleich der katalytischen Eigenschaften der beiden unterschiedlich hergestellten bimettallischen CoPd Katalysatoren in der Semi-Hydrierung von Acetylen zeigte, dass eine effiziente Selektivitätssteigerung nur durch die Ausbildung bimettallischer Partikel erzielt werden kann. Dies verdeutlicht noch einmal die große Relevanz einer hohen Kontrolle über die Partikelzusammensetzung bei der Herstellung bimettallischer Trägerkatalysatoren für systematische Vergleichsstudien.

## **5 Bimetallisches PtSn zur selektiven Hydrierung von Acetylen**

Neben Pd ist auch Pt ein wichtiges Katalysatormaterial für eine Vielzahl von Hydrierreaktionen.<sup>[68]</sup> Häufig ist es jedoch auch hier notwendig, die strukturellen und elektronischen Eigenschaften des Pt durch den Zusatz eines weiteren Metalls wie zum Beispiel Sn zu verändern, um seine katalytischen Eigenschaften im Hinblick auf die Aktivität und Selektivität zu verbessern. PtSn-Katalysatoren werden unter anderem als vielversprechende Kandidaten in der selektiven Hydrierung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden zu den ungesättigten Alkoholen<sup>[69-76]</sup> und in der selektiven Semi-Hydrierung von Butadien zu 1-Buten<sup>[77, 78]</sup> diskutiert. Bei der Präparation von PtSn-Katalysatoren mit konventionellen, trägerbasierten Verfahren wurden jedoch ähnliche Probleme berichtet wie bei der Präparation von CoPd Katalysatoren. Häufig wird beobachtet, dass ein Teil des Sn fein verteilt als SnO<sub>x</sub> auf der Trägeroberfläche abgeschieden wird,<sup>[55, 79]</sup> sodass die tatsächliche Partikelzusammensetzung von dem nominellen Pt/Sn-Verhältnis abweicht.<sup>[55]</sup> Im Hinblick auf eine gezielte Entwicklung neuer Katalysatoren mit verbesserten Hydriereigenschaften ist ein fundamentales Verständnis des Einflusses der

Zusammensetzung auf die Partikeleigenschaften unerlässlich. Dieses lässt sich jedoch nur durch eine genaue Kenntnis und gezielte Veränderung der Partikelzusammensetzung sowie eine anschließende Charakterisierung der strukturellen und katalytischen Eigenschaften erlangen. Daher wurden im Rahmen einer Kooperation mit der Universität Oldenburg kolloidale Synthesemethoden entwickelt, die sowohl die Herstellung von „ligandenfreien“ als auch ligandenfunktionalisierten PtSn NP mit definierter Größe und Zusammensetzung erlauben (**Publikation I & II**). Nach anschließender Abscheidung der bimetallic Partikel auf einem geeigneten Trägermaterial wurden die Hydriereigenschaften dieser Katalysatoren ebenfalls in der selektiven Hydrierung von Acetylen zu Ethylen untersucht (**Publikation IV**).

Zunächst sollte ausschließlich der Einfluss von Sn auf die katalytischen Eigenschaften der bimetallic PtSn NP in der selektiven Hydrierung von Acetylen zu Ethylen untersucht werden. Um einen Einfluss der Liganden auf die katalytischen Eigenschaften der Partikel auszuschließen, wurden die PtSn NP mittels einer basischen EG-Methode hergestellt, bei der die Partikel während der Synthese durch das Lösungs- und Reduktionsmittel EG stabilisiert werden. Eine Anwesenheit von stark adsorbierenden Liganden zum Schutz gegen Agglomeration ist daher nicht notwendig, was den Vorteil hat, dass die Liganden nicht nach der Synthese durch eine thermische Behandlung der Katalysatoren entfernt werden müssen (siehe **Publikation I** für nähere Details). Für die Synthese der monometallischen Pt NP wurde eine ähnliche basische EG-Methode nach Wang et al.<sup>[58]</sup> gewählt. Die EDX Analyse der bimetallic PtSn NP zeigte eine homogene Zusammensetzung mit einem Sn Gehalt von 36 %. Die gefundene Partikelgrößenverteilung mit einem mittleren Partikeldurchmesser von etwa 2.2 nm +/- 0.3 nm entspricht etwa dem der monometallischen Pt NP von 1.8 +/- 0.3 nm. Damit kann auch ein Größeneffekt als Ursache für eventuell veränderte katalytische Eigenschaften vernachlässigt werden. Nach der Trägerung der Partikel auf SiO<sub>2</sub> wurden die Hydriereigenschaften der Katalysatoren in der selektiven Hydrierung von Acetylen zu Ethylen in ethylenreichen Reaktorgasströmen untersucht (siehe dazu auch [Abbildung 4](#), Seite 10). Die für reines Pt (-●-) und bimetallic PtSn (-▲-) erzielten Acetylen Umsätze sind in [Abbildung 12a](#) als Funktion der Temperatur in schwarz dargestellt.

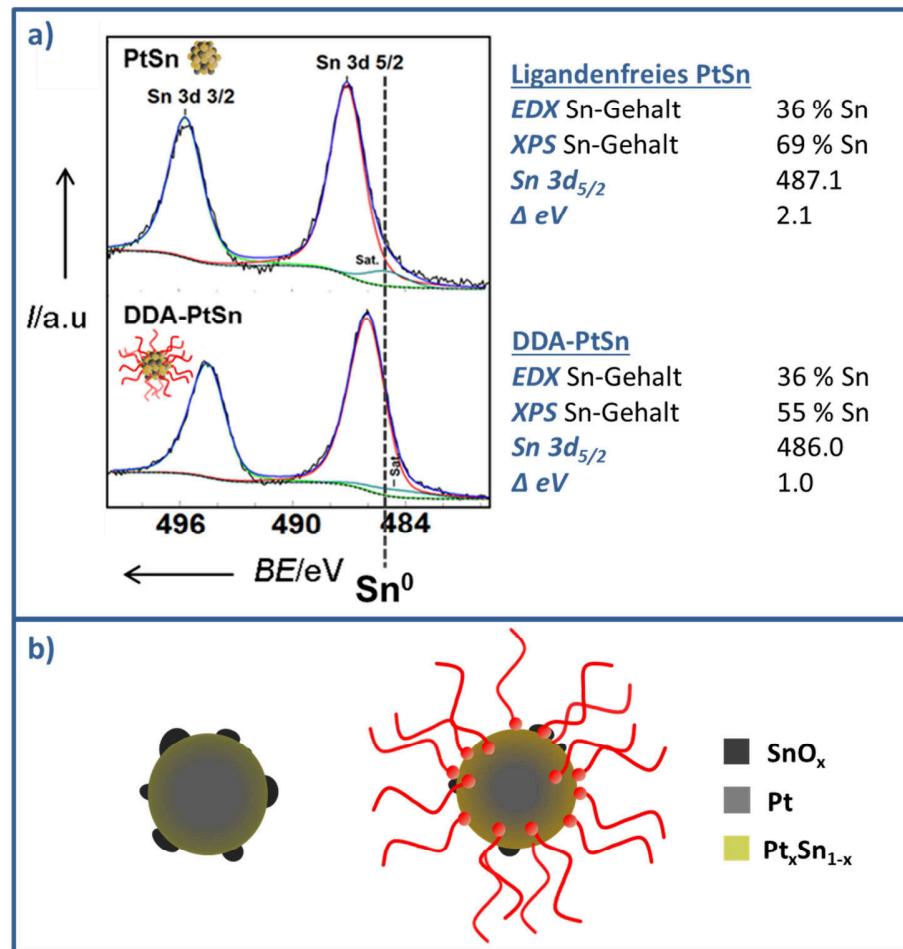


**Abbildung 12:** Acetylenumsatz (schwarz) und Ethanbildung (rot) in Vol. % als Funktion der Reaktortemperatur. a) „ligandenfreier“ Pt-Katalysator (●) im Vergleich zum „ligandenfreien“ PtSn-Katalysator (▲) und b) „ligandenfreier“ Pt-Katalysator (●) im Vergleich zum „ligandenfreien“ PtSn-Katalysator, unreduziert (▲) sowie nach Reduktion bei 230 °C in 10 % H<sub>2</sub> (▲). Die gestrichelten Linien entsprechen den idealen Verläufen von Acetylenumsatz (---) und Ethanbildung (---). Reaktionsbedingungen 0.5 Vol. % C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>; 1 Vol. % H<sub>2</sub>; 70 Vol. % C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>; Rest N<sub>2</sub>; Gesamtfluss 50 ml min<sup>-1</sup>.

Als Maß für die Selektivität ist die Bildung von Ethan (rote Kurven), als Produkt der unerwünschten Co-Hydrierung von Ethylen, als Funktion der Temperatur aufgetragen. Der

optimale Katalysator würde dementsprechend einen maximalen Acetylenumsatz von 0.5 Vol.% (schwarze Kurven) bei minimaler Ethanbildung (rote Kurven) erzielen. Im Falle des monometallischen Pt-Katalysators wird deutlich mehr Ethan gebildet als Acetylen hydriert wird, was auf eine sehr ausgeprägte Co-Hydrierung von Ethylen hinweist. Für PtSn wurde im Vergleich zu monometallischem Pt eine verbesserte Selektivität (geringere Ethan Bildung durch gehemmte Ethylenhydrierung) gefunden. Gleichzeitig wurde der aktive Bereich des bimetallichen Katalysators zu höheren Temperaturen verschoben, vermutlich aufgrund einer Veränderung der elektronischen Eigenschaften des Pt durch Sn. Die verbesserte Selektivität des bimetallichen Katalysators kann sowohl auf einen elektronischen Einfluss des Sn, als auch auf einen Ensemble-Effekt zurückgeführt werden. Wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln diskutiert, wird vermutet, dass für die Hydrierung von Ethylen größere Oberflächenensembles der aktiven Komponente (hier Pt) benötigt werden als für die Hydrierung von Acetylen.<sup>[24]</sup> Eine Vereinzelung der Pt-Oberflächenatome beeinflusst daher die Hydrierung von Ethylen stärker als die von Acetylen und führt so zu einem Anstieg der Selektivität. Durch eine *in-situ* Vorbehandlung der PtSn-Katalysatoren in 10 % H<sub>2</sub> bei 230 °C konnte eine weitere Selektivitätssteigerung erzielt werden ([Abbildung 12b](#)). Die Notwendigkeit einer Reduktion für eine weitere Verbesserung der Selektivität deutet auf einen signifikanten Anteil an oxidischem Sn hin, wie er auch in der Literatur häufig beobachtet wurde.<sup>[76, 79-81]</sup> Tatsächlich zeigte die XPS-Analyse der bimetallichen NP unmittelbar nach der Synthese (**Publikation IV**) eine deutliche Verschiebung des Sn3d<sub>5/2</sub>-Signals zu höheren Bindungsenergien (487.1 eV) im Vergleich zu metallischem Sn (485 eV), was auf einen großen Anteil an oxidischem Sn hinweist ([Abbildung 14](#)).

Die quantitative Analyse der Elementzusammensetzung mittels XPS ergab einen Sn Gehalt von 69 %, welcher deutlich über dem mittels EDX ermittelten Wert von 36 % Sn liegt. Aufgrund der höheren Oberflächensensitivität der XPS-Analyse trägt hier die Partikeloberfläche stärker zu den gemessenen Intensitäten bei als das Volumenmaterial, während EDX die Volumenzusammensetzung abbildet. Der höhere Sn-Gehalt, ermittelt durch XPS (69 %), deutet daher auf eine starke Oberflächenanreicherung von Sn hin. Eine Oberflächenanreicherung von Sn, häufig in Form von SnO<sub>x</sub>, wurde für PtSn NP oft berichtet und scheint unabhängig von der verwendeten Präparationsmethode zu sein. Dieses Phänomen wurde sowohl für eine kolloidale



**Abbildung 13:** XPS-Spektren der Sn3d-Signale der „ligandenfreien“ PtSn NP (oben) und der DDA-funktionalisierten PtSn NP (unten) (**Publikation IV**). Die experimentellen Daten (schwarz durchgezogen) sind zusammen mit dem Shirley-Hintergrund (schwarz gestrichelt), den Peaks des Spin-Orbit-Doublets (grün und rot) und der Summenkurve (blau) dargestellt. Die türkise Kurve repräsentiert das Satellitensignal des Sn3d<sub>3/2</sub>-Peaks. **b)** Strukturvorschlag für die „ligandenfreien“ und DDA-funktionalisierten PtSn NP. Die Oberflächenanreicherung von SnO<sub>x</sub> ist im Falle der DDA PtSn Partikel weniger stark ausgeprägt.

EG-Methode<sup>[80]</sup> als auch trägerbasierte Methoden<sup>[76, 79, 81]</sup> beobachtet und wurde auf die geringere Oberflächenenergie von Sn im Vergleich zu Pt zurückgeführt, welche eine Sn-reiche Oberfläche thermodynamisch begünstigt.<sup>[80]</sup> Als Konsequenz der leichten Oxidierbarkeit des Sn an der Partikeloberfläche wurde häufig eine Struktur der bimetalischen Partikel angenommen, bei der die Oberfläche eines Pt-reichen Partikels von SnO<sub>x</sub> Inseln dekoriert wird (**Abbildung 14b**).<sup>[76, 79-83]</sup> Durch eine Reduktion in H<sub>2</sub> bei Temperaturen zwischen 200 °C und 600 °C lässt sich jedoch der Anteil an metallischem Sn unter Ausbildung einer PtSn-Phase deutlich

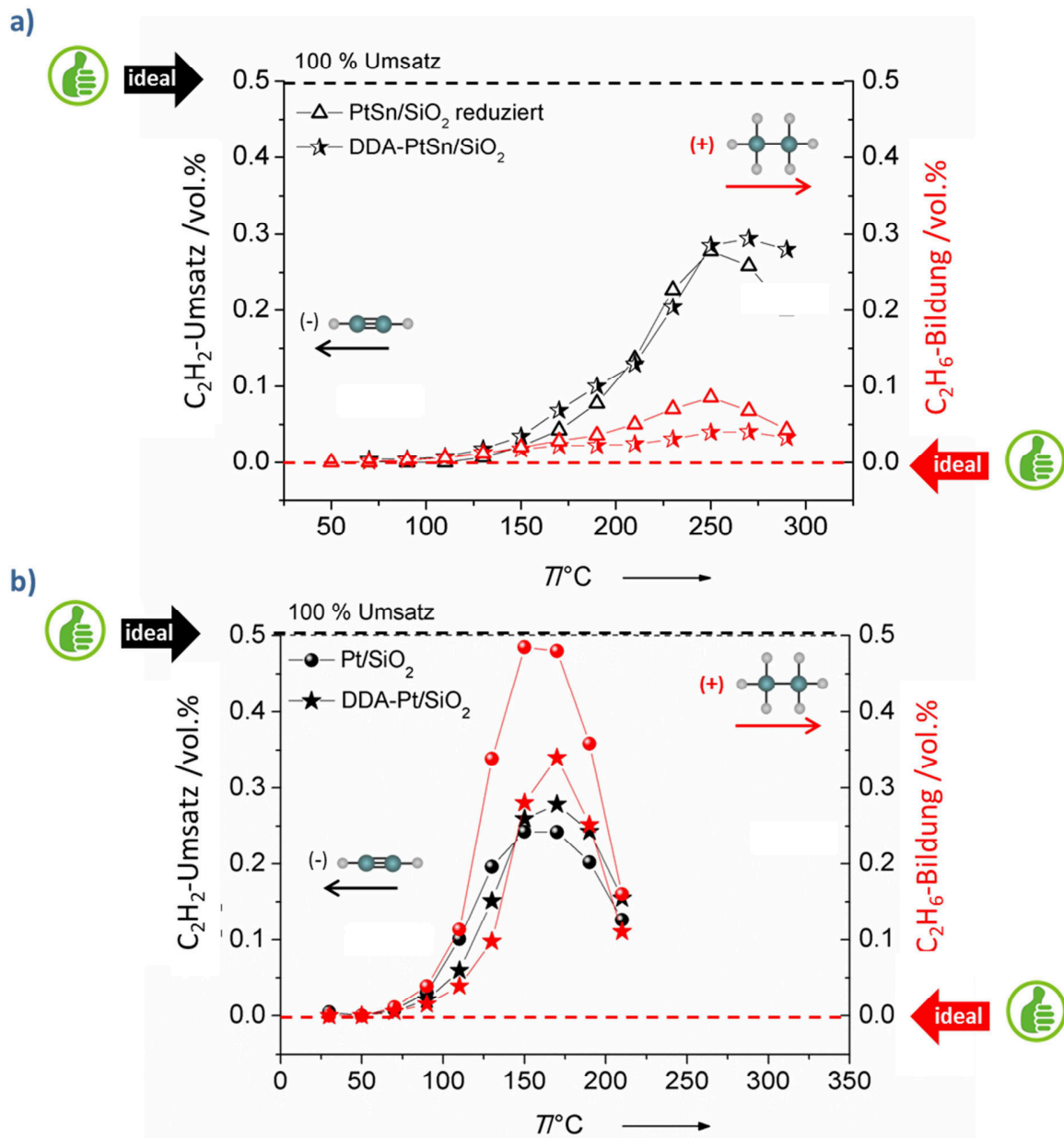
erhöhen.<sup>[76, 79, 81, 82]</sup> Ein ähnlicher Effekt kann auch für die Notwendigkeit einer reduktiven Vorbehandlung zur Verbesserung der Selektivität in der vorliegenden Studie angenommen werden. Die verbesserte Selektivität nach der Vorbehandlung deutet darauf hin, dass die Reduktion zu einem höheren Anteil an metallischem Sn und der Ausbildung einer PtSn-Legierung führt. Der Einbau von Sn in das Pt-Kristallgitter bewirkt eine stärkere Vereinzelung der Pt-Oberflächenatome, wodurch die unerwünschte Co-Hydrierung des Ethylen effektiver unterdrückt wird. Der Nachteil einer solchen thermischen Vorbehandlung ist allerdings die Gefahr eines unkontrollierten Partikelwachstums durch Zusammensintern benachbarter NP. So wurde in der vorliegenden Studie ein Anstieg des mittleren Partikeldurchmessers von 2.2 +/- 0.3 nm auf 3.2 +/- 1.0 nm beobachtet. Der damit verbundene Verlust an aktiver Oberfläche von etwa 30 % kann auch die um etwa 30 % verringerte Aktivität der bimetallichen Probe nach der thermischen Vorbehandlung erklären.

In früheren Arbeiten dieser Arbeitsgruppe gab es bereits erste Hinweise darauf, dass Aminliganden die Oberflächenoxidation von NiPt NP während ihrer Anwendung als CO-Oxidationskatalysator vermindern können.<sup>[84]</sup> Daher wurde an dieser Stelle ebenfalls untersucht, ob eine Anwesenheit von Liganden unter Synthesebedingungen die Oxidation der Partikeloberfläche von PtSn NP beeinflussen kann. Dazu wurden Dodecylamin (DDA)-funktionalisierte PtSn NP mittels einer, in **Publikation I** vorgestellten, kolloidalen Synthesemethode hergestellt, bei der die DDA-Liganden bereits während der Synthese die Partikelbildung beeinflussen können. Die TEM und EDX-Analyse der resultierenden Partikel zeigte einen mittleren Partikeldurchmesser von 2.3 +/- 0.4 nm und einen Gesamt-Sn-Gehalt von 36 %. Somit sind Partikelgröße und -zusammensetzung vergleichbar mit den „ligandenfreien“ PtSn NP. Die XPS-Analyse der DDA-funktionalisierten PtSn Partikel zeigte eine Verschiebung des Sn3d<sub>5/2</sub>-Signals zu höheren Bindungsenergien (486.0 eV) im Vergleich zu metallischem Sn (485.0 eV) von 1 eV. Damit ist die Verschiebung weniger stark ausgeprägt als der für die „ligandenfreie“ Probe beobachtete Shift von  $\Delta \text{eV} = 2.1$ . Dies deutet auf einen höheren Anteil an metallischem Sn im Falle der DDA-funktionalisierten PtSn NP verglichen mit den „ligandenfreien“ PtSn NP hin. Auch die Oberflächenanreicherung von Sn ist weniger stark ausgeprägt. Hier betrug der mittels XPS ermittelte Sn-Gehalt lediglich 55 % und liegt damit deutlich unter dem für die „ligandenfreie“ Probe ermittelten Wert von 69 %. Die Anwesenheit

von DDA scheint das Pt während der Synthese an der Oberfläche zu stabilisieren. Ein verändertes Segregationsverhalten durch die Anwesenheit von Adsorbaten ist ein viel diskutiertes Phänomen in der heterogenen Katalyse.<sup>[85-88]</sup> Mayrhofer et al.<sup>[88]</sup> haben z.B. beobachtet, dass die starke Adsorption von CO an die Pt-Oberflächenatome bimetallischer CoPt-Partikel zu einer Segregation des Pt an die Partikeloberfläche führt. Ein ähnlicher Effekt könnte auch das veränderte Segregationsverhalten in Gegenwart von DDA-Liganden erklären. Wie bereits im Zusammenhang der Kontrolle des Partikelwachstums durch die Adsorption von Liganden an die Partikeloberfläche diskutiert, können Liganden durch Adsorption an die Oberflächenatome deren Oberflächenenergie herabsetzen.<sup>[26]</sup> Dies könnte in dieser Studie dazu geführt haben, dass die Anreicherung von Sn an der Partikeloberfläche in Anwesenheit von DDA weniger bevorzugt ist.

Die XPS-Analyse hat gezeigt, dass DDA-Liganden die Oberflächenanreicherung und Oberflächenoxidation von Sn während der Partikelsynthese verringern können (Abbildung 14b). Dieser Einfluss der Liganden spiegelt sich auch in den katalytischen Eigenschaften der DDA-funktionalisierten PtSn NP in der selektiven Hydrierung von Acetylen zu Ethylen wider (Abbildung 15a). Die beobachteten Aktivitäten und Selektivitäten dieser Probe sind vergleichbar mit denen des „ligandenfreien“ PtSn-Katalysators nach der reduktiven Vorbehandlung. Im Falle der DDA-funktionalisierten PtSn NP war jedoch keine reduktive Vorbehandlung notwendig, um eine Selektivitätssteigerung zu erzielen. Dies liegt vermutlich an der effektiveren Vereinzelung von Pt-Ensembles durch höheren Anteil an metallischem Sn, wodurch die unerwünschte Ethylenhydrierung stärker inhibiert wird. Allerdings stellt sich die Frage, ob die Selektivitätssteigerung ausschließlich auf metallisches Sn zurückzuführen ist, oder ob auch die DDA-Liganden einen Einfluss haben. McKenna et al.<sup>[22, 23]</sup> haben bereits beobachtet, dass mit monometallischen Pd-Katalysatoren, die mit Sulfid- oder Phosphin-SAMS funktionalisiert wurden, eine höhere Selektivität in der Acetylenhydrierung erzielt werden kann als mit nicht funktionalisierten Katalysatoren. Dieser Effekt wurde auf die Vereinzelung von großen Pd-Ensembles auf der Katalysatoroberfläche zurückgeführt, die für eine Hydrierung des Ethylens benötigt werden. Um einen möglichen Einfluss der DDA-Liganden auf die Selektivität zu ermitteln, wurden die monometallischen Pt NP ebenfalls mit DDA-funktionalisiert und in auf ihre katalytischen Eigenschaften hin untersucht. Der Vergleich von „ligandenfreien“ Pt NP mit





**Abbildung 14:** Acetylenumsatz (schwarz) und Ethanbildung (rot) in Vol. % als Funktion der Reaktortemperatur. a) DDA-funktionalisierter PtSn-Katalysator (-★-) im Vergleich zum „ligandenfreien“ PtSn-Katalysator, unreduziert (-▲-) sowie nach Reduktion bei 230 °C in 10 % H<sub>2</sub> (-Δ-). b) DDA-funktionalisierter Pt-Katalysator (-★-) im Vergleich zum „ligandenfreien“ Pt-Katalysator (-●-). Die gestrichelten Linien entsprechen den idealen Verläufen von Acetylenumsatz (---) und Ethanbildung (----). Reaktionsbedingungen 0.5 Vol. % C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>; 1 Vol. % H<sub>2</sub>; 70 Vol. % C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>; Rest N<sub>2</sub>; Gesamtfluss 50 ml min<sup>-1</sup>.

DDA-funktionalisierten NP zeigte eine Verbesserung der Selektivität durch Inhibition der Ethylenhydrierung bei vergleichbarem Acetylen-Umsatz (Abbildung 15b). Der



selektivitätssteigernde Effekt ist jedoch deutlich weniger ausgeprägt als bei dem bimetallischen DDA-PtSn-Katalysator, sodass angenommen werden kann, dass im Falle von DDA-funktionalisiertem PtSn sowohl das metallische Sn als auch die Amin-Liganden zu einer verbesserten Selektivität beisteuern.

### ***Zusammenfassung: Kapitel 5***

In dieser Studie konnte gezeigt werden, dass sich der Einfluss organischer Liganden während der Synthese nicht nur auf eine Größen- und Formkontrolle beschränkt. Stattdessen können Liganden ebenfalls das Segregationsverhalten von PtSn NP beeinflussen und eine Oxidation der Partikeloberfläche verringern ([Abbildung 15b](#)). Dadurch ist eine reduktive Vorbehandlung der DDA-funktionalisierten PtSn NP bei hohen Temperaturen zur Reduktion des Sn und einer verbesserten Legierungsbildung nicht notwendig. Somit kann ein Verlust der Strukturkontrolle und eine Abnahme der aktiven Oberfläche durch Sintern verhindert werden. Darüber hinaus konnte ein direkter Einfluss der Liganden auf die Selektivität der Pt NP in der Hydrierung von Acetylen gezeigt werden. Damit besitzen Liganden ein großes Potential, die Eigenschaften von heterogenen Katalysatoren weiter zu modifizieren und zu kontrollieren.

Eine Grundvoraussetzung, dieses Potential gezielt nutzen zu können, ist ein detailliertes Verständnis des Einflusses von Liganden auf die Oberflächengeometrie und elektronische Struktur der NP. Da die aus der Synthese stammenden Liganden in der heterogenen Gasphasenkatalyse jedoch häufig als Katalysatorgift angesehen werden, sind systematische Studien bezüglich ihres Einflusses selten. Daher wurde dieser Einfluss im Rahmen der vorliegenden Arbeit im Detail untersucht. Zuvor wird jedoch näher auf die Vor- und Nachteile einer Funktionalisierung der Partikeloberfläche mit Liganden eingegangen, um einen kurzen Überblick über bisherige Studien zu diesem Thema zu geben.

## **6 Einfluss einer Oberflächenfunktionalisierung**

### **6.1 Literaturüberblick**

In der heterogenen Katalyse ist der Einfluss von Liganden auf die Katalysatoreigenschaften ein kontrovers diskutiertes Thema. Grund hierfür ist zum einen, dass die Liganden durch starke Adsorption an der Partikeloberfläche aktive Oberflächenplätze blockieren und somit durch

Reduktion der nutzbaren Katalysatoroberfläche die Katalysatoraktivität herabsetzten.<sup>[28, 33, 89]</sup> Zum anderen besteht auch abhängig von den Reaktionsbedingungen die Gefahr einer Katalysatorvergiftung durch Zersetzungsprodukte der Liganden.<sup>[33]</sup> Aus diesem Grund gibt es viele Studien, die sich mit der Entfernung der Liganden u.a. durch thermische-<sup>[28]</sup> oder Ozonbehandlung<sup>[90]</sup> der Nanopartikel vor dem Einsatz in der Katalyse befassen. Ein großer Nachteil dieser Vorbehandlungsmethoden ist jedoch, dass die drastischen Bedingungen zu einem irreversiblen Verlust der strukturellen Partikeleigenschaften führen können und somit auch der bedeutende Vorteil einer hohen Kontrolle über strukturelle Parameter im Falle des kolloidchemischen Ansatzes verloren geht.<sup>[29]</sup> Während eine thermische Behandlung zum Sintern der Partikel und damit zu einem undefinierten Partikelwachstum führen kann, birgt eine Ozonbehandlung die Gefahr, dass neben den Liganden auch die Partikel selber oxidiert werden. Inspiriert durch die erfolgreiche Anwendung ligandenbedeckter Nanopartikel zur Steuerung von Enantioselektivitäten in der homogenen Katalyse,<sup>[91]</sup> befassen sich daher auch im Bereich der heterogenen Flüssig-<sup>[19, 20, 92]</sup> und Gasphasenkatalyse<sup>[8, 21-23]</sup> einige neuere Studien mit dem Einfluss von Liganden auf die katalytischen Eigenschaften von Metallnanopartikeln. Entgegen der weit verbreiteten Meinung, Liganden seien Katalysatorgifte, konnten hier durchaus positive Einflüsse auf die Stabilität und Selektivität<sup>[21-23]</sup> beobachtet werden. So konnte zum Beispiel gezeigt werden, dass aliphatische Liganden verschiedener Kettenlänge (C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>) aufgrund ihres sterischen Raumbedarfs einen Mindestabstand benachbarter Partikel von etwa 2 nm ermöglichen.<sup>[93]</sup> Dies zeigte sich von großem Vorteil bei der Präparation geträgerter Katalysatoren mit hohen Partikelbeladungen. Hier konnte selbst bei hohen Beladungen eine gleichmäßige Verteilung der Partikel über die gesamte Oberfläche des Trägermaterials erreicht werden, während im Falle von „ligandenfreien“ Partikeln eine ausgeprägte Partikelagglomeration beobachtet wurde. Auch unter Reaktionsbedingungen führte diese Funktion der Liganden als Abstandshalter zu einer erhöhten Stabilität der Partikel, da ein frühzeitiges Sintern vermindert, und damit die Lebenszeit des Katalysators durch Erhalt der aktiven Oberfläche verlängert werden konnte. Neben den interpartikulären Wechselwirkungen beeinflussen Liganden aber auch die Wechselwirkung der Partikel mit dem Trägermaterial. Dies kann sich vor allem dann positiv auf die katalytischen Eigenschaften der Nanopartikel auswirken, wenn es durch eine starke Träger-Metall-Wechselwirkung zu unerwünschten Veränderungen der Partikel kommt. So konnte für SiO<sub>2</sub> geträgerte Pt Partikel zum Beispiel

gezeigt werden, dass ein Kontakt der Platinpartikel mit dem Brønsted-aciden  $\text{SiO}_2$  während des Trägers zu einer Oberflächenoxidation der Partikel führt, was die Hydrieraktivität des Katalysators verminderte.<sup>[35]</sup> Diese Oberflächenoxidation konnte durch die Anwesenheit von Amin-Liganden unterbunden werden, wodurch eine deutlich verbesserte Katalysatoraktivität erzielt wurde, die mit der von „ligandenfreien“ Partikeln auf weniger stark oxidierenden Trägern wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vergleichbar war.

Neben einem Schutz vor Oberflächenoxidation, Agglomeration und Sintern, können Liganden auch die Selektivität verschiedener Reaktionen beeinflussen,<sup>[21-23]</sup> wie auch in Kapitel 5 anhand der eigenen Arbeiten durch den Einsatz ligandenfunktionalisierter Pt NP in der Acetylenhydrierung gezeigt wurde. Marshall et al.<sup>[21]</sup> haben den Einfluss einer Oberflächenfunktionalisierung auf die Pd-katalysierte, selektive Hydrierung von 1-epoxy-3-butene (EpB) vor allem auf zwei Schlüsselfaktoren zurückgeführt: die Veränderung der Oberflächengeometrie – durch Beeinflussung der Größe von verfügbaren Oberflächenensembles – und eine Veränderung der elektronischen Struktur der NP. Für eine gezielte Veränderung der katalytischen Eigenschaften von Metallnanopartikeln durch eine Oberflächenfunktionalisierung mit organischen Liganden ist daher eine detaillierte Kenntnis über den elektronischen und geometrischen Einfluss der Liganden von fundamentaler Bedeutung. Systematische Studien zu diesem Thema sind jedoch selten und die Ergebnisse zum Teil widersprüchlich. Rückschlüsse über einen elektronischen Einfluss von Amin und Thiol-Liganden wurden häufig aus der XPS-Analyse gezogen. Für Thiol-funktionalisierte Pt NP wurde hier in der Regel eine Verschiebung des Pt4f-Kernniveaus zu höheren Bindungsenergien beobachtet, welcher durch eine geringere Ladungsdichte am Pt aufgrund des elektronenziehenden Einfluss des Schwefels erklärt wurde.<sup>[94, 95]</sup> Der für Amine beobachtete Einfluss reicht von keinem<sup>[94, 96]</sup> bis hin zu einem leicht elektronenschiebenden<sup>[97]</sup> Einfluss. Mittels XPS-Analyse der Rumpfniveaus können jedoch nur eingeschränkt Aussagen über die elektronische Struktur des Valenzbandes getroffen werden. Diese ist aber für die Wechselwirkung der Metalle mit Adsorbaten und damit für ihre katalytischen Eigenschaften entscheidend. Eine mögliche Methode, um die geometrische und elektronische Oberflächenbeschaffenheit sowie die Wechselwirkung der Oberfläche mit Adsorbaten zu untersuchen, ist die IR-Spektroskopie.

Für ein besseres Verständnis der Auswirkung einer Liganden-Funktionalisierung auf die Oberflächengeometrie und elektronische Struktur von Pt NP wurden daher im Rahmen dieser Arbeit verschieden funktionalisierte Pt NP (Amin-Pt, Thiol-Pt) mittels IR-Spektroskopie untersucht.

## 6.2 Einfluss von Liganden auf Oberflächengeometrie & elektronische Struktur

Eine wichtige Voraussetzung um eine Veränderung der Partikeleigenschaften auf einen Einfluss der Liganden zurückführen zu können ist, dass andere strukturelle Parameter wie z.B. die Partikelgröße konstant gehalten werden. Zur Präparation der Partikel wurde aus diesem Grund die kolloidale EG-Methode gewählt. Diese Methode ermöglicht die Synthese von Pt NP mit einer engen Größenverteilung in Abwesenheit von stark an die Partikeloberfläche bindenden Liganden. Die Partikel können so nachträglich mit den gewünschten Liganden funktionalisiert werden, ohne dass dabei Einfluss auf andere strukturelle Parameter genommen wird. Nur so kann eine Vergleichbarkeit der Systeme gewährleistet werden.

In **Publikation V** wurden die elektronischen und geometrischen Einflüsse zweier häufig verwendeter Liganden mit verschiedenen Kopfgruppen (Dodecylamin (DDA) und Dodecanthiol (DDT)) auf monometallische Pt NP untersucht. Hierfür wurden zunächst „ligandenfreie“ Pt NP mittels der basischen EG-Methode hergestellt und in einem zweiten Schritt mit den verschiedenen Liganden funktionalisiert. DDA und DDT besitzen den gleichen aliphatischen Kohlenstoffrest ( $C_{12}$ ) und unterscheiden sich lediglich in ihrer funktionellen Kopfgruppe. Dadurch lassen sich Änderungen der Pt Eigenschaften ausschließlich auf einen Einfluss der Liganden-Kopfgruppe zurückführen. Um darüber hinaus auch bedeckungsgradabhängige Effekte zu berücksichtigen, wurden ebenfalls Proben mit unterschiedlicher Ligandenbedeckung präpariert. Für die anschließenden IR-spektroskopischen Studien wurden die kolloidal hergestellten Pt NP nach ihrer Funktionalisierung auf  $TiO_2$  geträgert. Die Proben werden im Folgenden als „Pt/ $TiO_2$ “ oder „Ligand-Pt(x:y)/ $TiO_2$ “ bezeichnet, wobei sich x:y auf das bei der Synthese verwendete molare Verhältnis von Ligand/Pt bezieht. Für die Bestimmung der tatsächlichen Ligandenbedeckung wurde mittels Elementaranalyse die in der Probe enthaltene Menge an Stickstoff bzw. Schwefel bestimmt und auf die Anzahl der Pt-Oberflächenatome

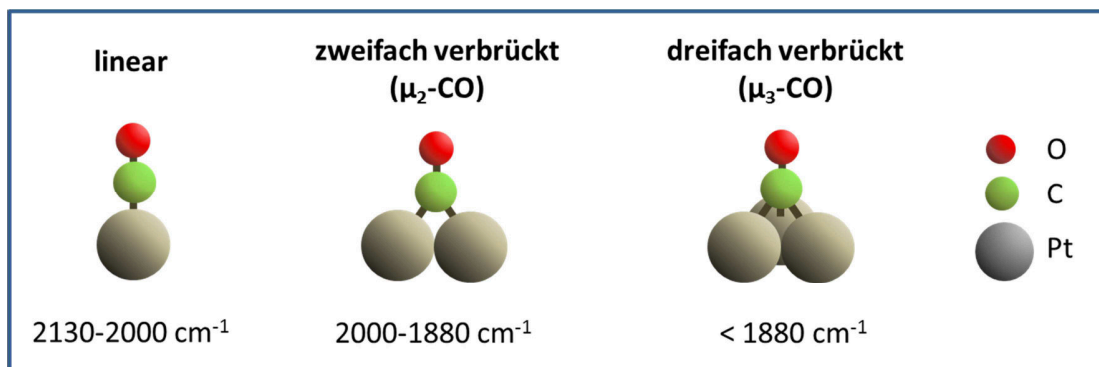
(berechnet für sphärische Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 1.8 nm) normiert. Aufgrund des kleinen durchschnittlichen Partikeldurchmessers von 1.8 nm können schon kleine Abweichungen der Partikelgrößen zu starken Änderungen des Bedeckungsgrades führen. Daher wurden Bereiche für die Ligandenbedeckung angegeben, deren Grenzen sich durch die Standardabweichung der Partikelgröße von  $\pm 0.3$  nm ergeben. In [Tabelle 2](#) sind die ermittelten Ligandenbedeckungen für die verschiedenen Proben zusammengefasst. Dabei fällt auf, dass die Bereiche – mit Ausnahme der Probe DDT-Pt(0.5:1)/TiO<sub>2</sub> – einen Wert von einem Ligand pro Oberflächenatom übersteigen. Ein solch hoher Wert wurde auch von Bayindir et al.<sup>[95]</sup> beobachtet und wurde auf die Koordination von mehreren Liganden-Molekülen an ein Pt-Oberflächenatom zurückgeführt. Ein solcher Effekt ist denkbar durch die hohe Zahl an unterkoordinierten Oberflächenatomen und Oberflächendefekten sowie die hohe Oberflächenkrümmung im Falle kleiner NP (kleiner 2 nm).<sup>[43]</sup> Eine weitere Möglichkeit, einen solch hohen Bedeckungsgrad zu erklären, ist ferner die Anwesenheit von überschüssigen Liganden (physisorbiert in der Ligandenhülle), welche sich selbst durch die gründliche Aufreinigung der Partikel nicht vollständig entfernen lassen.

**Tabelle 2:** Ligandenbedeckung der ungeträgerten NP und das Integral-Verhältnisse L/B der IR-Banden von linear (L) und verbrückt (B) gebundenem CO.

	Ligandenbedeckung <sup>[a]</sup>	L/B <sup>[b]</sup>
<b>Pt/TiO<sub>2</sub></b>	-	6.9
<b>DDA-Pt(10:1)/TiO<sub>2</sub></b>	1.0-1.4	3.3
<b>DDA-Pt(2:1)/TiO<sub>2</sub></b>	0.8-1.1	2.5
<b>DDT-Pt(2:1)/TiO<sub>2</sub></b>	0.8-1.1	2.1
<b>DDT-Pt(0.5:1)/TiO<sub>2</sub></b>	0.4-0.6	8.5

[a] Bestimmt durch Elementaranalyse; [b] Bestimmt durch DRIFT-Spektroskopie.

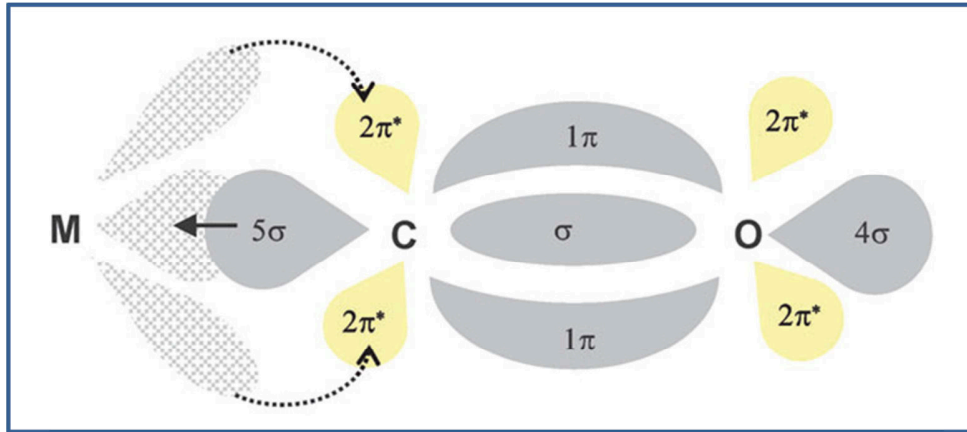
Um elektronische und geometrische Einflüsse der Liganden zu bestimmen, wurde die Oberflächenbeschaffenheit der verschiedenen Proben mittels diffuser Reflexions-Fouriertransformationsinfrarotspektroskopie (DRIFTS) unter Verwendung von CO als Sondenmolekül untersucht. Wie in [Abbildung 15](#) schematisch dargestellt, kann ein CO-Molekül dabei in verschiedenen Geometrien auf der Partikeloberfläche adsorbieren. Die unterschiedlichen Bindungsstärken zwischen CO und Pt in den verschiedenen Adsorptionsgeometrien resultieren in einer unterschiedlichen Stärke der intramolekularen C-O-Bindung. Daher absorbiert CO in den verschiedenen Geometrien in unterschiedlichen Wellenzahlbereichen des IR-Spektrums.<sup>[98]</sup>



**Abbildung 15:** Schematische Darstellung der verschiedenen Adsorptionsgeometrien von CO auf Pt sowie die Wellenzahlbereiche der IR-Absorption.<sup>[98]</sup>

Aus dem Verhältnis von linear (L) zu verbrückt (B) gebundenem CO können hier wertvolle Erkenntnisse über die bevorzugten Adsorptionsplätze der Liganden gewonnen werden. Binden die Liganden bevorzugt „on-top“ eines Pt-Oberflächenatoms, stehen diese Adsorptionsplätze für die CO Adsorption nicht mehr zur Verfügung. Dies hat zur Folge, dass relativ zum verbrückt gebundenem CO der Anteil an linear gebundenem CO und damit auch das L/B-Verhältnis sinkt. Binden die Liganden hingegen verbrückt an zwei Pt Atome oder absorbieren sie in 3-fach-Muldenplätzen, wird die Adsorption des CO in der verbrückten Geometrie stärker gehemmt als die lineare Adsorption „on-top“ eines Pt-Oberflächenatoms und das L/B-Verhältniss steigt an. Änderungen der elektronischen Eigenschaften des Metalls äußern sich gemäß dem Blyholder-Modell in einer Veränderung der Absorptionsfrequenz der intramolekularen C=O-Streckschwingung des linear an ein Pt-Atom gebundenen CO.<sup>[99]</sup> [Abbildung 16](#) zeigt eine schematische Darstellung des Blyholder-Modells. Entscheidend für die Bindung von CO an die Metalloberfläche ist demnach die Wechselwirkung der elektronischen Zustände des Metalls mit dem energetisch höchstliegenden besetzten Molekülorbital ( $5\sigma$ ) des CO (HOMO) und dem ersten unbesetzten Molekülorbital ( $2\pi^*$ ) (LUMO). Die starke Wechselwirkung des voll besetzten  $5\sigma$  Orbitals mit unbesetzten elektronischen Zuständen des Metalls entsprechend einer  $\sigma$ -Symmetrie führt zu der Ausbildung eines bindenden Molekülorbitals zwischen dem Metall und dem CO. Die Ausbildung dieser Bindung ist verbunden mit einem partiellen Ladungstransfer aus dem voll besetzten  $5\sigma$  Molekülorbital des CO in die unbesetzten Metallzustände. Gleichzeitig kommt es durch die Wechselwirkung des Metall d-Bandes mit dem  $2\pi^*$  Molekülorbital des CO zu einer Metall-CO-Rückbindung. Das entstehende Molekülorbital hat ebenfalls bindenden Charakter in Bezug auf die M-CO-Bindung, führt jedoch durch den damit verbundenen

Ladungstransfer in das antibindende  $2\pi^*$  Molekülorbital des CO zu einer Destabilisierung der intramolekularen C=O-Bindung.



**Abbildung 16:** Schematische Darstellung der Metall-CO-Bindung gemäß des Blyholder-Modells.<sup>[100]</sup>

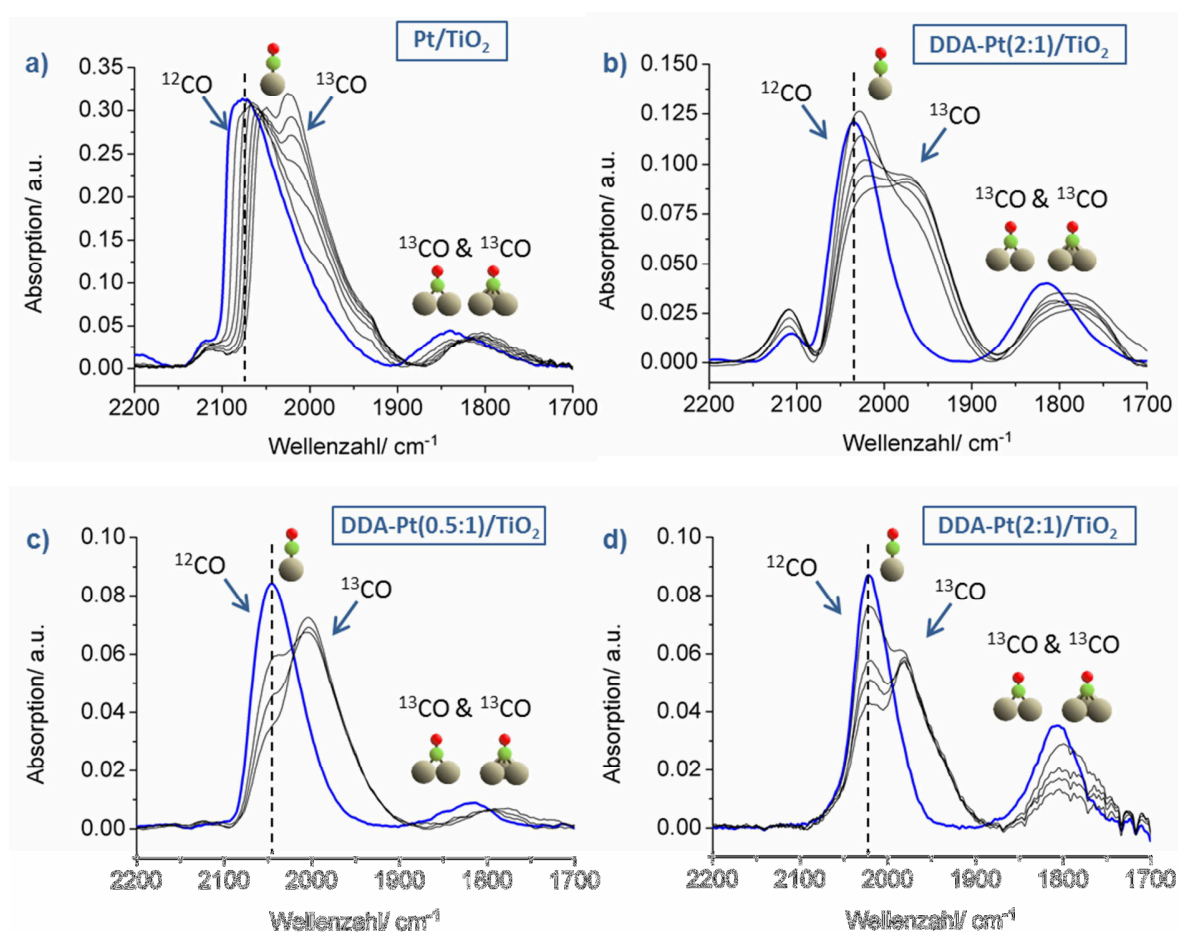
Da die Schwingungsfrequenz der intramolekularen C=O-Bindung stark von dessen Bindungsstärke abhängt, führt eine Schwächung dieser Bindung zur Abnahme der im IR-Spektrum beobachteten Absorptionsfrequenz. Das Ausmaß der beobachteten Verschiebung der Adsorptionsbande ist abhängig von der Stärke der Rückbindung und damit von den elektronischen Eigenschaften des Metalls.<sup>[101]</sup>

Eine hohe Ladungsdichte am Metall führt nach dem Blyholder-Modell zu einer stärkeren Metall-CO-Rückbindung und einem damit verbundenem Ladungstransfer vom Metall in das antibindende  $\pi^*$ -Orbital des adsorbierten CO. Dadurch wird die intramolekulare C=O-Bindung geschwächt und eine Verschiebung der Absorption zu geringeren Wellenzahlen ist die Folge.

Die Interpretation der Absorptionsspektren wird jedoch häufig verkompliziert durch eine bedeckungsgradabhängige Verschiebung der Absorptionsbande, hervorgerufen durch die Kopplung der Übergangsdipolmomente benachbarter CO-Moleküle. Eine solche Dipol-Dipol-Kopplung beeinträchtigt ebenfalls die Schwingungsfrequenz der intramolekularen C=O-Bindung und damit die Lage der Absorptionsbande im IR-Spektrum.<sup>[98]</sup> Dem entsprechend ist die Bestimmung der Absorptionsfrequenz eines isolierten CO-Moleküls in Abwesenheit von Dipol-Dipol-Kopplung unerlässlich, um etwaige Verschiebungen im Spektrum veränderten Metalleigenschaften richtig zuordnen zu können. Eine geeignete Methode, Dipol-Dipol-

Kopplung zu unterdrücken, ist eine Verdünnung von  $^{12}\text{CO}$  mit  $^{13}\text{CO}$  bis die Oberflächenbedeckung ( $\Theta$ ) mit  $^{12}\text{CO}$  gegen null geht ( $\Theta \cdot ^{12}\text{CO} \rightarrow 0$ ).<sup>[98, 102]</sup> Solche Isotopenexperimente wurden auch für die vorliegende Arbeit durchgeführt, um den Einfluss der Liganden auf die Oberflächengeometrie und elektronische Struktur von Pt NP zu untersuchen.

Abbildung 18 zeigt die IR-Spektren von reinem  $^{12}\text{CO}$  (blaue Spektren) sowie  $^{12}\text{CO}/^{13}\text{CO}$ -Mischungen adsorbiert auf den unterschiedlichen Proben. Die  $^{12}\text{CO}$  Spektren aller Proben werden dominiert durch die Absorptionsbande von linear gebundenem  $^{12}\text{CO}$  auf Pt. Die Lage dieser Bande variiert bei den verschiedenen Proben zwischen  $2080\text{ cm}^{-1}$  für „ligandenfreies“ Pt und  $2020\text{ cm}^{-1}$  für DDT-funktionalisiertes Pt mit einer Ligandenbedeckung von 0.8-1.1. Die Bande von geringerer Intensität bei niedrigeren Wellenzahlen ( $1840\text{ cm}^{-1} - 1800\text{ cm}^{-1}$ ) ist 2-fach

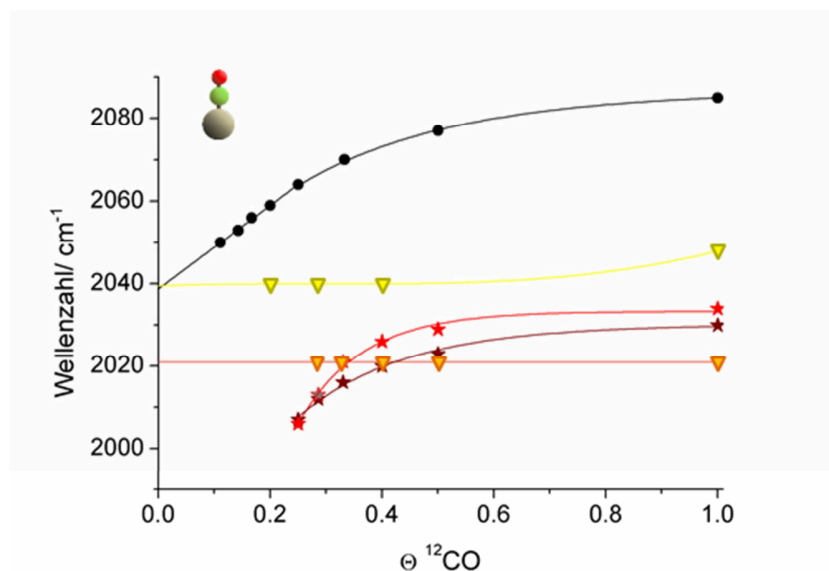


**Abbildung 17:**  $^{12}\text{CO}$  DRIFT-Spektren und Entwicklung der Spektren mit zunehmendem  $^{13}\text{CO}$ -Anteil. a) „ligandenfreies“ Pt/TiO<sub>2</sub>, b) DDA-Pt(2:1)/TiO<sub>2</sub>, c) DDT(0.5:1)/TiO<sub>2</sub> und d) DDT(2:1)/TiO<sub>2</sub>. Die jeweiligen  $^{12}\text{CO}/^{13}\text{CO}$ -Verhältnisse entsprechen der  $^{12}\text{CO}$ -Bedeckung in Abbildung 18.



und 3-fach gebundenen  $^{12}\text{CO}$  auf Pt zuzuordnen.<sup>[98]</sup> Zusätzlich kann für „ligandenfreies“ und DDA-funktionalisiertes Pt eine weitere Bande bei höheren Wellenzahlen ( $2114\text{ cm}^{-1}$ ) beobachtet werden. Die Herkunft dieser Bande ist in der Literatur kontrovers diskutiert. Sie wird häufig  $^{12}\text{CO}$  adsorbiert auf partiell oxidiertem Pt zugewiesen ( $\text{Pt}^{\delta+}$ ).<sup>[102-104]</sup> Da sie für die weitere Interpretation der Ergebnisse jedoch nur eine untergeordnete Rolle spielt, soll an dieser Stelle nicht weiter darauf eingegangen werden. Für Isotopenmischungen mit zunehmendem  $^{13}\text{CO}$ -Anteil wird eine weitere Bande mit steigender Intensität sichtbar ( $2025\text{ cm}^{-1} - 1975\text{ cm}^{-1}$ ). Sie entspricht der Absorptionsbande von linear gebundenen  $^{13}\text{CO}$  auf Pt.<sup>[98]</sup>

Neben der zunehmend intensiver werdenden  $^{13}\text{CO}$ -Bande kann mit zunehmendem  $^{13}\text{CO}$ -Anteil auch eine Rotverschiebung der Bande des linear gebundenen  $^{12}\text{CO}$  auf „ligandenfreien“ Pt und DDA-Pt beobachtet werden. Die Abhängigkeit der Absorptionsfrequenz von linear gebundenem  $^{12}\text{CO}$  auf den verschiedenen Partikelsystemen als Funktion des  $^{12}\text{CO}$ -Bedeckungsgrades ( $\Theta\text{-}^{12}\text{CO}$ ) ist in [Abbildung 19](#) dargestellt. Der Datenfit dient dabei lediglich der Übersichtlichkeit. Für „ligandenfreies“ Pt (●) ändert sich die Position der Absorptionsbande des  $^{12}\text{CO}$  zunächst nur wenig mit zunehmender Verdünnung. Erst ab einer  $^{12}\text{CO}$  Bedeckung von weniger als 50 % ist eine deutliche Verschiebung der Bande zu kleineren Wellenzahlen aufgrund der Unterdrückung



**Abbildung 18:** Bedeckungsgradabhängige Absorptionsfrequenz von linear gebundenem  $^{12}\text{CO}$  auf Pt für „ligandenfreies“ Pt/TiO<sub>2</sub> (●), DDA-Pt(2:1)/TiO<sub>2</sub> (★), DDA-Pt(10:1)/TiO<sub>2</sub> (★), DDT-Pt(0.5:1)/TiO<sub>2</sub> (▼), und DDT-Pt(2:1)/TiO<sub>2</sub> (▼). Der Datenfit dient dabei lediglich der Übersichtlichkeit.

von Dipol-Dipol-Kopplung zu beobachten. Durch Extrapolation des linearen Bereichs von  $\theta = 0.33$  bis  $\theta = 0$  kann die Absorptionsfrequenz eines isolierten CO-Moleküls, die sogenannte „Singleton-Frequency“, ermittelt werden.<sup>[102]</sup> Sie liegt in dem vorliegenden Fall von „ligandenfreien“ Pt NP (●) geträgert auf TiO<sub>2</sub> bei einer Wellenzahl von etwa 2039 cm<sup>-1</sup>.

Ein ganz anderer Verlauf der  $\theta$ -abhängigen Absorptionsfrequenz von <sup>12</sup>CO ist für die Alkanthiol-bedeckten Proben (▼ & ▼) zu beobachten. Hier ist die Absorptionsfrequenz von reinem <sup>12</sup>CO schon zu deutlich geringeren Wellenzahlen verschoben, bleibt aber (nahezu) konstant mit abnehmender <sup>12</sup>CO-Bedeckung. Die fehlende Abhängigkeit der Lage der Bande von der <sup>12</sup>CO-Bedeckung deutet darauf hin, dass eine Dipol-Dipol-Kopplung der <sup>12</sup>CO-Moleküle durch die Anwesenheit der Thiol-Liganden unterdrückt wird. Dies legt die Schlussfolgerung nahe, dass die Bindung von DDT an die Oberflächenatome zu einer Vereinzelung der Adsorptionszentren führt und so die Wechselwirkung benachbarter CO Moleküle verhindert. Die „Singleton-Frequency“ des CO auf DDT-Pt(0.5:1)/TiO<sub>2</sub> (▼) liegt bei 2040 cm<sup>-1</sup> und ist damit vergleichbar mit der „Singleton-Frequency“, die für „ligandenfreies“ Pt beobachtet wurde. Dem DDT wurde daher bei einer Ligandenbedeckung von 0.4-0.6 ein überwiegend geometrischer Einfluss zugeordnet, da im Falle eines elektronischen Einflusses eine Verschiebung der „Singleton-Frequency“ im Vergleich zu den „ligandenfreien“ Pt NP (●) zu erwarten wäre. Weitere Informationen über den geometrischen Einfluss des DDT können aus dem Verhältnis von linear zu verbrückt gebundenem CO (L/B-CO) erhalten werden (Tabelle 2). Der Vergleich mit „ligandenfreiem“ Pt zeigt, dass der relative Anteil an verbrückt gebundenem CO durch die Gegenwart von DDT mit einer Bedeckung von 0.4-0.6 deutlich zurückgeht, was einen Anstieg des L/B-Verhältnisses zur Folge hat. Dies deutet darauf hin, dass Oberflächenensembles, welche für die Adsorption von CO in der verbrückten Geometrie benötigt werden, durch das DDT blockiert werden. Für höhere DDT-Bedeckungen von 0.8-1.1 % DDT ist die Situation genau umgekehrt. Hier wurde ein deutlich geringeres L/B-Verhältnis als für „ligandenfreies“ Pt gefunden, sodass angenommen wird, dass DDT bei hohen Bedeckungen vermehrt „on-top“ Plätze blockiert, die für die lineare Adsorption des CO benötigt werden. Eine „on-top“ Adsorptionsgeometrie wurde auch von McKenna et al. für Diphenylsulfid SAMs auf Pd Trägerkatalysatoren berichtet.<sup>[22]</sup> Rodriguez et al. haben,<sup>[105]</sup> analog zu den hier gemachten Beobachtungen, eine Bindung von Schwefel an 3-fach-

Muldenplätze für Bedeckungen  $< 0.3$  ML und eine verbrückte und/oder „on-top“ Adsorption für Bedeckungen  $> 0.35$  ML beobachtet.

Die „Singleton-Frequency“ des CO auf DDT-Pt(2:1)/TiO<sub>2</sub> (▼) liegt mit  $2021\text{ cm}^{-1}$  deutlich niedriger als die des „ligandenfreien“ Pt (●) und der Probe mit einem mittleren DDT-Bedeckungsgrad (▼). Eine mögliche Erklärung wäre hier ein Transfer von Ladungsdichte vom Schwefel auf die Pt-Oberflächenatome, welches gemäß dem Blyholder-Modells zu einer Schwächung der intramolekularen C=O-Bindung führen würde.<sup>[99]</sup> Wie bereits zuvor diskutiert, wird in der Literatur jedoch häufig der entgegengesetzte Trend berichtet, nämlich eine geringere Ladungsdichte am Pt durch einen elektronenziehenden Effekt des Schwefels.<sup>[95, 106]</sup> Eine weitere Möglichkeit ist, dass eine Wechselwirkung der Platinpartikel mit dem TiO<sub>2</sub> Träger im Falle des „ligandenfreien“ Pt NP und DDT-funktionalisierten Pt NP mit einer niedrigeren DDT-Bedeckung zu einem Ladungstransfer vom Pt-Partikel zum TiO<sub>2</sub>-Träger führt. Solch ein Ladungstransfer vom Metall zu TiO<sub>2</sub> wurde auch von Resasco et al.<sup>[107]</sup> für Rh/TiO<sub>2</sub> Katalysatoren berichtet. Hohe DDT Bedeckungen könnten in dem vorliegenden Fall als eine Zwischenschicht zwischen Träger und Metall wirken und so einen Ladungstransfer unterdrücken. Ähnlich zu den hier gemachten Beobachtungen wurden veränderte Träger-Metall-Wechselwirkungen, hervorgerufen durch Liganden, auch in früheren Studien für Pt NP geträgert auf Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> berichtet.<sup>[36]</sup> Um auf einen möglichen Trägereffekt schließen zu können, wurden die „ligandenfreien“ Pt NP und die DDT-Pt(2:1) Partikel auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> geträgert und ebenfalls IR-spektroskopisch untersucht. Für beide Proben lag die beobachtete „Singleton-Frequency“ bei etwa  $2018\text{ cm}^{-1}$ , was darauf schließen lässt, dass die elektronischen Eigenschaften von „ligandenfreien“ Pt NP und die DDT-funktionalisierten NP sehr ähnlich sind. Eine signifikante Änderung der elektronischen Eigenschaften des Pt durch die Anwesenheit von Thiol Liganden konnte dementsprechend in dieser Studie nicht beobachtet werden. Die deutlich höhere „Singleton-Frequency“ von Pt/TiO<sub>2</sub> (●) und DDT-Pt(0.5:1)/TiO<sub>2</sub> (▼) von  $2039\text{ cm}^{-1}$  und  $2040\text{ cm}^{-1}$  kann stattdessen auf eine Träger-Metall-Wechselwirkung zurückgeführt werden, welche bei einer DDT-Bedeckung von 0.4-0.6 noch nicht effektiv unterdrückt wird.

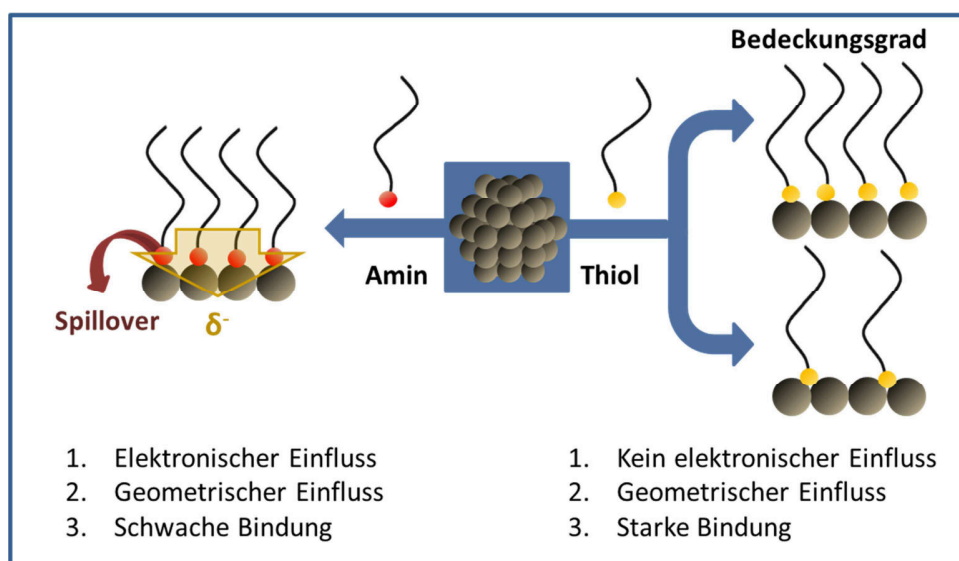
Ähnlich wie im Falle hoher DDT-Bedeckungen, ist auch für hohe DDA-Bedeckungen (★ & ★) die Absorptionsfrequenz des linear gebundenen <sup>12</sup>CO zu geringeren Wellenzahlen verschoben. Im Gegensatz zu den DDT-funktionalisierten Proben (▼ & ▼) führt hier jedoch eine Verdünnung

des  $^{12}\text{CO}$  mit  $^{13}\text{CO}$  zu einer weiteren Rotverschiebung der Bande. Die Abnahme der Absorptionsfrequenz mit abnehmender  $^{12}\text{CO}$  Bedeckung deutet auf die Anwesenheit von Dipol-Dipol-Kopplung hin, was eine direkte Nachbarschaft der  $^{12}\text{CO}$ -Moleküle voraussetzt.<sup>[102]</sup> Um auszuschließen, dass eine nicht vollständige Oberflächenfunktionalisierung mit DDA zu der Anwesenheit größerer Pt-Ensembles auf der Partikeloberfläche geführt hat, wurde das DDA:Pt-Verhältnis während der Synthese von 2:1 (★) auf 10:1 (★) erhöht. Dies führte jedoch nicht zu einer Unterdrückung der Dipol-Dipol-Kopplung trotz des hohen DDA-Bedeckungsgrades von über 1. Eine mögliche Erklärung für die Anwesenheit benachbarter CO-Moleküle könnte eine Konkurrenz von CO mit den DDA-Molekülen um die Adsorptionszentren auf der Pt Oberfläche sein. Diese könnte zu einer Umverteilung oder einem Spillover des schwach koordinierenden DDA auf den Träger führen. Auch eine Desorption des DDA von der Katalysatoroberfläche kann nicht ausgeschlossen werden. Ein solcher Effekt wurde für DDT vermutlich aufgrund der höheren Bindungsenergie von Schwefel an Pt<sup>[95]</sup> nicht beobachtet. Der hohe relative Anteil an verbrückt gebundenem CO im Verhältnis zu linear gebundenen CO der beiden DDA-bedeckten Proben (DDA-Pt(2:1): L/B=2.5 und DDA-Pt(10:1): L/B = 3.3) deutet jedoch darauf hin, dass ähnlich wie bei der DDT-Pt(2:1) Probe, „on-top“ Adsorptionsplätze durch DDA blockiert sind. Eine vollständige Verdrängung der DDA-Moleküle durch CO während der IR-Experimente ist daher unwahrscheinlich. Dies wird auch bestätigt durch die deutlich geringere Adsorptionsfrequenz des  $^{12}\text{CO}$  auf DDA-Pt NP (★ & ★) im Vergleich zu den „ligandenfreien“ Pt NP (●). Dies zeigt zum einen, dass starke Träger-Metall-Wechselwirkungen, ähnlich wie bei hohen DDT-Bedeckungen, durch die Anwesenheit von DDA unterdrückt werden. Die exakte „Singleton-Frequency“ für die DDA-bedeckten Proben kann anhand der vorliegenden Daten jedoch nicht bestimmt werden, da für geringe  $^{12}\text{CO}$  Anteile die Banden von  $^{12}\text{CO}$  und  $^{13}\text{CO}$  stark überlappten, sodass das Absorptionsmaximum nicht eindeutig bestimmbar ist. Aus dem Verlauf der bedeckungsgradabhängigen Adsorptionsfrequenz (★ & ★) wird jedoch deutlich, dass die „Singleton-Frequency“ deutlich geringer sein muss, als die der „ligandenfreien“ (●) und DDT-funktionalisierten Pt NP (▼ & ▼). Diese starke Rotverschiebung der „Singleton-Frequency“ weist auf einen starken elektronischen Einfluss der Amin-Liganden hin. Ein Ladungstransfer von Aminen zum Metall stimmt gut mit den Beobachtungen anderer Forschergruppen überein. Hier

wurde der beobachtete Ladungstransfer auf die Koordination des freien Elektronenpaares der Amin-Kopfgruppe an das Pt zurückgeführt.<sup>[97, 108, 109]</sup>

### Zusammenfassung Kapitel 7

Die Ergebnisse der DRIFTS-Studie sind in [Abbildung 19](#) noch einmal schematisch dargestellt. Für DDA wurde sowohl ein Elektronendonoreffekt, als auch ein geometrischer Effekt gefunden, während der Einfluss von DDT hauptsächlich geometrischer Natur zu sein scheint. Bei hohen Ligandenbedeckungen binden DDA und DDT verstärkt „on-top“ der Pt Oberflächenatome, sodass die CO-Adsorption auf diesen Plätzen im Vergleich zu verbrückten und 3-fach-Muldenplätzen stärker gehemmt ist. Der entgegengesetzte Trend wurde für einen geringeren DDT-Bedeckungsgrad beobachtet. Hier wurden vermehrt verbrückte- sowie 3-fach-Muldenplätze für die CO-Adsorption blockiert. Darüber hinaus scheint die schwache Koordination des DDA an die Partikeloberfläche dazu zu führen, dass es leicht durch stärker bindende Adsorbate verdrängt wird, wohingegen DDT-Moleküle stärker und gleichmäßig verteilt an die Oberfläche binden.



**Abbildung 19:** Zusammenfassung der Ergebnisse aus der DRIFTS-Studie bezüglich des geometrischen und elektronischen Einflusses von Amin- und Thiolliganden auf Pt NP.

Die Ursache dafür, dass in der vorliegenden Studie im Gegensatz zu früheren Arbeiten (XPS-Studien) kein elektronischer Einfluss des Schwefels beobachtet wurde, kann an dieser Stelle nicht endgültig geklärt werden. Allgemein sorgt der Einfluss von Schwefel im Surface Science

Sektor für kontroverse Diskussionen. Selbst unter definierten UHV-Bedingungen sind die Beobachtungen bezüglich eines möglichen elektronischen Einflusses des Schwefels widersprüchlich. Während einige Autoren, analog den hier gemachten Beobachtungen, dem Schwefel einen überwiegend geometrischen Einfluss zuordnen,<sup>[110, 111]</sup> berichten andere von einem zusätzlichen elektronenziehenden Effekt.<sup>[105, 112]</sup> Bei der Interpretation der XPS-Analyse von Rumpfelektronen ist jedoch zu beachten, dass es durch die Wechselwirkung der Pt-Atome mit Adsorbaten zu einem intraatomaren Ladungstransfer durch eine Rehybridisierung kommen kann.<sup>[105]</sup> Eine solche Rehybridisierung kann ebenfalls eine Stabilisierung des Pt 4f-Niveaus und damit eine Verschiebung zu höheren Bindungsenergien bewirken.<sup>[113]</sup> Eine Verschiebung des Pt 4f-Niveaus muss daher nicht zwangsläufig durch eine geringere Elektronendichte am Pt hervorgerufen werden. Für bimetallisches PtZn<sup>[113]</sup> und PdGa<sup>[114]</sup> wurde sogar der gegenteilige Effekt beobachtet. Hier wurde trotz eines Ladungstransfers von Zn beziehungsweise Ga zu dem jeweiligen Edelmetall eine Verschiebung des Pt4f und Pd3f Niveaus zu höheren Bindungsenergien beobachtet. In der vorliegenden Arbeit werden die Daten auf der Grundlage der C=O-Absorptionsfrequenz und des Blyholder-Model interpretiert. In weiterführenden Studien könnten detaillierte UPS (Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie) oder XANES-Untersuchungen (X-ray Absorption Near-Edge Structure Spectroscopy) weitere Auskünfte über den Einfluss von Thiolen auf die Struktur des Pt-Valenzbandes liefern.

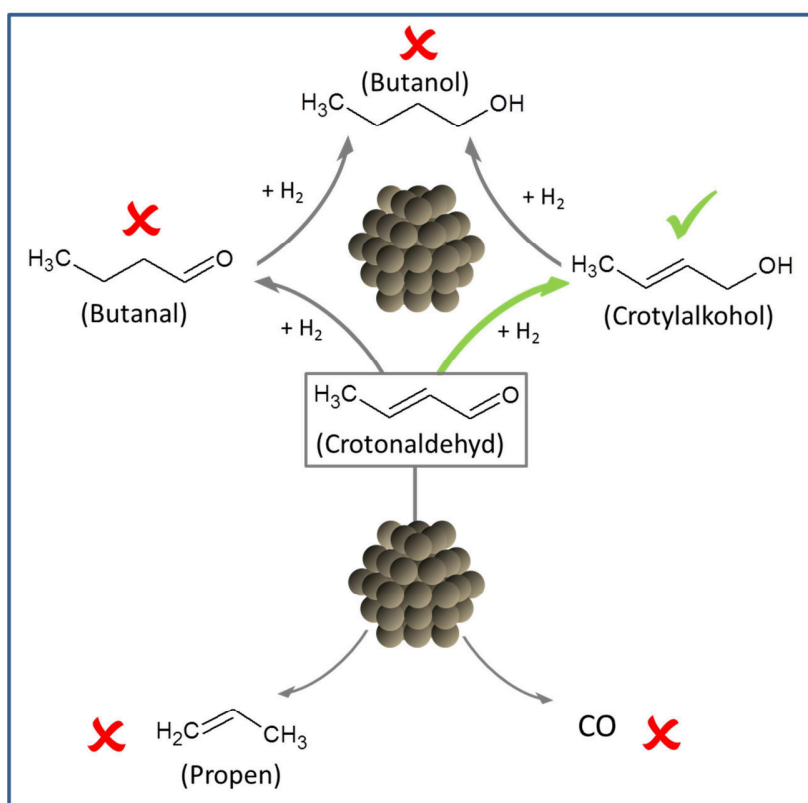
### 6.3 Einfluss von Liganden auf die katalytischen Eigenschaften

In Kapitel 5 konnte gezeigt werden, dass DDA die Selektivität in der Semi-Hydrierung von Acetylen positiv beeinflussen kann. Eine weitere Hydrierreaktion von hoher industrieller Relevanz in der Herstellung von Feinchemikalien, Pharmazeutika sowie Geschmacksstoffen ist die selektive Hydrierung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden zum ungesättigten Alkohol.<sup>[14, 37]</sup> Aufgrund der Anwesenheit von zwei chemisch voneinander verschiedenen Doppelbindungen (C=C und C=O) in ein und demselben Molekül ist diese Reaktion besonders interessant, um den Einfluss von Liganden auf die Chemo-Selektivität zu untersuchen. Für monometallisches Pt wurde häufig eine ausgeprägte Hydrierung der C=C-Bindung, einhergehend mit einer geringen ChemoSelektivität zum ungesättigten Alkohol beobachtet.<sup>[46, 115]</sup> Dies ermöglicht auch schon geringe Veränderungen der katalytischen Eigenschaften durch den Einfluss der Liganden beobachten zu können. Daher war die Evaluation der katalytischen Eigenschaften von DDA und

DDT funktionalisierten Pt NP in der Crotonaldehydhydrierung ebenfalls Inhalt von **Publikation V**. Ziel war es, die in der DRIFTS-Studie gewonnen Informationen über die veränderten geometrischen und elektronischen Eigenschaften der verschiedenen funktionalisierten Pt NP mit Veränderungen ihrer katalytischen Eigenschaften zu korrelieren. In Folgenden wird jedoch zunächst kurz auf die Reaktion selbst eingegangen werden.

### 6.3.1 Die Hydrierung von Crotonaldehyd

Unter den ungesättigten Alkoholen stellt Crotylalkohol, welches durch die selektive Hydrierung von Crotonaldehyd gewonnen wird, einen wichtigen Ausgangsstoff in der Feinchemikalienproduktion dar. Die möglichen Reaktionspfade der übergangsmetall-katalysierten Hydrierung von Crotonaldehyd sind in **Abbildung 21** schematisch dargestellt. Um den Crotylalkohol in hohen Ausbeuten zu erhalten, sollte nach Möglichkeit ausschließlich die Carbonyl-Gruppe hydriert und alle weiteren Reaktionspfade unterdrückt werden. Die



**Abbildung 20:** Reaktionsschema der möglichen Reaktionspfade bei der Pt-katalysierten Hydrierung von Crotonaldehyd.

Hydrierung der C=C-Doppelbindung ist jedoch thermodynamisch begünstigt, sodass der gesättigte Aldehyd (Butanal) bevorzugt gebildet wird.<sup>[37]</sup> Daneben können auch weitere Nebenreaktionen, wie die Isomerisierung von bereits gebildetem Crotylalkohol zu Butanal, die Totalhydrierung zum Butanol sowie die Bildung von CO und Propen durch die Decarbonylierung von Crotonaldehyd in signifikanten Ausmaßen auftreten.<sup>[14]</sup> Im Falle von monometallischen Katalysatoren der späten Übergangsmetalle, wie Pd, Pt oder Rh, ist die Selektivität zu dem gewünschten Crotylalkohol in der Regel sehr gering.<sup>[37]</sup> Verschiedene Parameter, wie zum Beispiel die Partikelgröße und -form,<sup>[14]</sup> Metallzusammensetzung, starke Träger-Metall-Wechselwirkungen (SMSI) und partielle Vergiftung mit Adsorbaten, wie CO oder Thiophen<sup>[37]</sup> werden dabei diskutiert, die Selektivität der Reaktion positiv beeinflussen zu können. Letztendlich führen alle diese Parameter zu einer Modifikation der geometrischen und der elektronischen Oberflächeneigenschaften der Katalysatoren.

Anders als in der Flüssigphasenhydrierung ist die Modifikation der geometrischen und elektronischen Oberflächeneigenschaften durch Liganden oder Adsorbate zur Beeinflussung der Selektivität in der Gasphasenhydrierung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden bisher nur wenig untersucht und die Ergebnisse sind zum Teil widersprüchlich. Bevor im Folgenden auf die Ergebnisse dieser Arbeit bezüglich des Einflusses von Liganden auf die Crotylalkoholselektivität näher eingegangen wird, soll zunächst ein kurzer Überblick über den bisherigen Kenntnisstand gegeben werden.

### 6.3.2 Einfluss von Liganden auf die selektive Hydrierung von Crotonaldehyd

Während sich einige wenige Studien bereits mit dem Einfluss von schwefelhaltigen Komponenten auf die Gasphasenhydrierung von Crotonaldehyd<sup>[116]</sup> und Acrolein<sup>[115]</sup> befassen, beschränkt sich der Einsatz von Aminen bisher auf die Flüssigphasenhydrierung sterisch anspruchsvollerer  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Aldehyde wie Zimtaldehyd.<sup>[19]</sup> Die selektivitätssteigernde Wirkung durch die Oberflächenfunktionalisierung bimetallischer CoPt<sub>3</sub> NP mit primären Aminen in der Flüssigphasenhydrierung von Zimtaldehyd wurde auf einen sterischen Einfluss der langkettigen Amine zurückgeführt. Dabei wurde angenommen, dass die Liganden Adsorptionsgeometrien blockieren, welche für die Adsorption der sterisch stark abgeschirmten



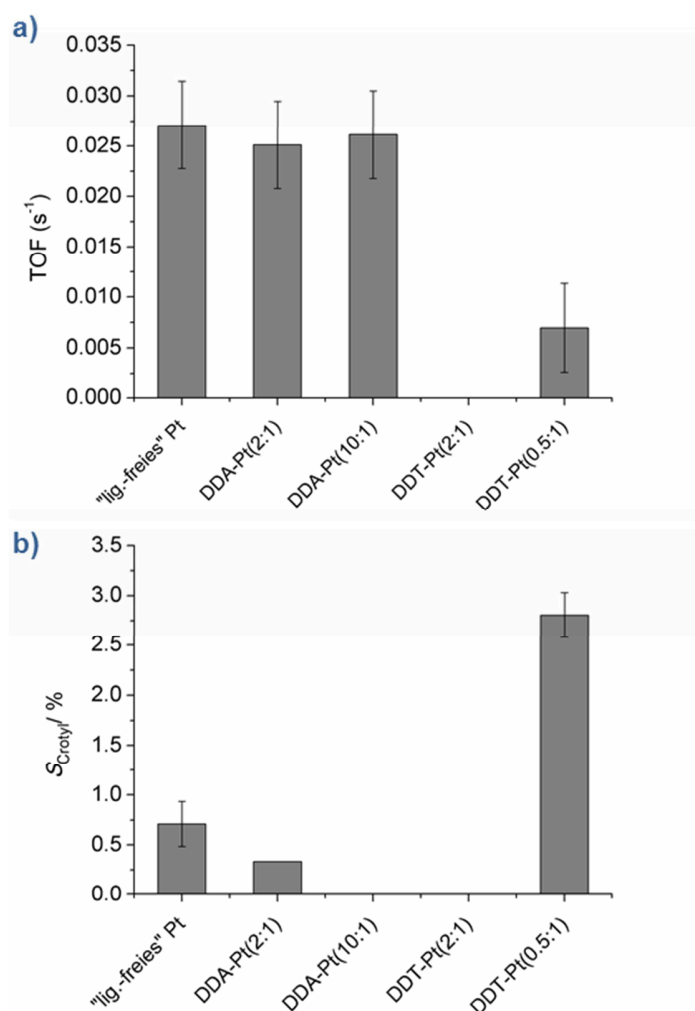
C=C-Bindung benötigt werden und so zu einer bevorzugten Adsorption des Aldehyds über die Carbonyl-Gruppe (end on) führen.<sup>[19]</sup>

Eine verbesserte Selektivität von 3.5 % auf 18 % zum ungesättigten Alkohol konnte auch in der Gasphasenhydrierung von Crotonaldehyd durch die Modifikation von Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysatoren mit Thiophen erzielt werden (Hutchings et al.<sup>[116]</sup>). Die Selektivitätssteigerung wurde dabei auf die Bildung neuer Adsorptionszentren durch eine Polarisierung der Partikeloberfläche ( $M^{\delta+}-S^{\delta-}$ ) aufgrund des elektronenziehenden Effektes des Schwefels zurückgeführt. Der von Marinelli et al.<sup>[115]</sup> beobachtete Einfluss von Thiophen auf Cu in der Gasphasenhydrierung von Acrolein unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen war jedoch deutlich weniger ausgeprägt als von Hutchings et al. beobachtet. Hier konnte lediglich eine Selektivitätssteigerung von 0 % auf 8 % durch Vorbehandlung des Katalysators mit Thiophen erzielt werden.<sup>[115]</sup> Der Einfluss des Thiophens war für Pt basierte Trägerkatalysatoren noch weniger ausgeprägt. Hier wurde lediglich ein Anstieg der Selektivität von 3 % auf 6 % durch Vorbehandlung des Katalysators mit Thiophen beobachtet.<sup>[115]</sup> Eine ähnliche Selektivitätssteigerung konnte in derselben Studie durch CO erzielt werden. Der Zusatz von CO-Pulsen zu dem Reaktorgas führte hier zu einer Zunahme der Allylalkoholselektivität um 3-5 % (PtSn/SiO<sub>2</sub> Katalysator). CO hat jedoch keinen signifikanten elektronischen Einfluss.<sup>[21]</sup> Daher kann angenommen werden, dass der Einfluss von CO geometrischer Natur ist, d.h. die Selektivitätssteigerung von einer Beeinflussung der Größe und Anzahl der für die Adsorption der Reaktanden verfügbaren Oberflächenensembles herrührt.

Damit stellt sich die Frage, ob die für Pt beobachtete Selektivitätssteigerung durch Thiophen um 3% (von 3% auf 6%) tatsächlich auf einen elektronischen Effekt zurückgeführt werden kann wie von Hutchings für Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> postuliert wurde. Um mehr Klarheit bezüglich der Ursache der verbesserten Selektivität in Anwesenheit von schwefelhaltigen Komponenten zu erlangen, wurden die katalytischen Eigenschaften von DDT-funktionalisierten Pt NP geträgert auf TiO<sub>2</sub> in der Hydrierung von Crotonaldehyd untersucht. Im vorherigen Kapitel konnte mittels DRIFT-Spektroskopie bereits gezeigt werden, dass die Veränderung der Oberflächeneigenschaften von Pt NP durch die Anwesenheit von Thiolen (DDT) hauptsächlich geometrischer Natur sind. Damit können auch eventuelle Änderungen der katalytischen Eigenschaften auf einen geometrischen Effekt der DDT-Liganden zurückgeführt werden. Zusätzlich sollte auch untersucht werden, ob

die Reaktion durch die Anwesenheit von DDA beeinflusst werden kann, für welches in der DRIFTS-Studie sowohl ein geometrischer als auch ein Elektronendonoreffekt gefunden wurde.

Die erzielten Aktivitäten und Crotylalkoholselektivitäten ( $S_{\text{Crotyl}}$ ) von „ligandenfreien“ und ligandenfunktionalisierten Pt NP geträgert auf  $\text{TiO}_2$  in der Gasphasenhydrierung von Crotonaldehyd sind in [Abbildung 22](#) dargestellt. Die Aktivität der verschiedenen Katalysatoren ist hier als „Turnover Frequency“ ( $\text{TOF}/\text{s}^{-1}$ ) angegeben. Der TOF-Wert bezieht sich auf die Anzahl der umgesetzten Crotonaldehyd-Moleküle pro Sekunde und Oberflächenatom. Die Selektivität der monometallischen Pt-Katalysatoren ist, wie erwartet, sehr gering. Für alle Katalysatoren



**Abbildung 21:** a) TOF-Werte und b) Selektivität nach 120 min Reaktionszeit (steady state) in der Hydrierung von Crotonaldehyd. Das Reaktorgas enthält 1 Vol. % Crotonaldehyd, 20 Vol. %  $\text{H}_2$  und 79 Vol. %  $\text{N}_2$ . (Gesamtfluss 50 ml/min). Alle Messungen wurden isotherm bei einer Reaktortemperatur von 80 °C durchgeführt.

wurde hauptsächlich das thermodynamisch bevorzugte Produkt Bunatal und vergleichbare Mengen (5 -6 %) Propen gebildet. Letzteres resultiert dabei aus der Decarbonylierung von Crotonaldehyd.<sup>[14]</sup> Die Selektivität der „ligandenfreien“ Proben zum gewünschten Produkt Crotylalkohol lag unter 1% und auch eine Funktionalisierung der Partikel mit DDA führte weder zu einer signifikanten Änderung der Aktivität noch der Selektivität. Dies ist zunächst verwunderlich, da zu erwarten wäre, dass die Liganden durch die Adsorption an die Partikeloberfläche aktive Zentren für die Reaktanden blockieren und so eine Abnahme der Aktivität verursachen, wie auch im Falle des DDT beobachtet. Es stellt sich daher die Frage, ob sich die DDA-Liganden unter Reaktionsbedingungen (80 °C, Durchfluss: 50 ml min<sup>-1</sup>, 1 Vol. % Crotonaldehyd, 20 Vol. % H<sub>2</sub>, Rest N<sub>2</sub>) noch auf der Partikeloberfläche befinden.

Aufgrund der Ergebnisse der DRIFTS-Studie wurde angenommen, dass DDA als Folge seiner schwachen Bindung an die Partikeloberfläche von stärker bindenden Molekülen wie CO von der Oberfläche verdrängt wird und durch Spillover auf den Träger übergeht. Diese Annahme wird gestützt durch frühere Studien, in denen ein Spillover der Liganden sowohl IR-spektroskopisch, als auch durch katalytische Studien nachgewiesen werden konnte.<sup>[84]</sup> Ein Spillover des DDA ist auch unter Reaktionsbedingungen wahrscheinlich. Hier kann die Konkurrenz mit stark adsorbierendem Crotonaldehyd und anderen Reaktionsintermediaten sowie CO (gebildet durch die Decarbonylierung von Crotonaldehyd, [Abbildung 21](#)) dazu führen, dass DDA leicht von der Partikeloberfläche verdrängt wird und auf den Träger übergeht oder von der Partikeloberfläche desorbiert. Im Gegensatz zu DDA-funktionalisierten Partikeln, für die keine Änderung der katalytischen Aktivität im Vergleich zu „ligandenfreien“ Pt NP beobachtet wurde, nahm die Aktivität für DDT-funktionalisierte Pt NP deutlich ab. Eine Abnahme der Aktivität wurde auch von Marinelli et al.<sup>[115]</sup> und Hutchings et al.<sup>[116]</sup> beobachtet und auf das Blockieren von Adsorptionszentren durch Thiophen zurückgeführt. In Analogie zu den Beobachtungen von Marinelli et al.<sup>[115]</sup> wurde in der vorliegenden Arbeit ein leichter Anstieg der Selektivität von 1 % auf 3 % für DDT-funktionalisierte Pt NP mit einer Ligandenbedeckung von 0.4 – 0.6 (DDT-Pt(0.5:1)) beobachtet. Der in der DRIFTS-Studie beobachtete Einfluss von DDT auf Pt war überwiegend geometrischer Natur. Ein elektronischer Einfluss, der sich in der CO-Adsorptionsbande widerspiegeln würde, konnte nicht beobachtet werden. Eine verbesserte Selektivität in der selektiven Hydrierung von Crotonaldehyd zu Crotylalkohol durch die Bildung

von ( $M^{\delta+}-S^{\delta-}$ ), wie von Hutchings et al.<sup>[116]</sup> postuliert, ist somit in dem vorliegenden Fall unwahrscheinlich. Stattdessen wird angenommen, dass die leicht verbesserte Selektivität durch eine Oberflächenfunktionalisierung mit DDT auf dessen Einfluss auf die Geometrie frei zugänglicher Pt-Ensembles zurückgeführt werden kann. Diese Annahme wird auch gestützt durch die Beobachtung von Marinelli et al.,<sup>[115]</sup> der durch die partielle Vergiftung von PtSn/SiO<sub>2</sub> Katalysatoren mit CO – welches einen überwiegend geometrischen Einfluss hat<sup>[21]</sup> – eine ähnliche Selektivitätssteigerung erzielen konnte wie durch die Behandlung der gleichen Katalysatoren mit Thiophen. Im Gegensatz zu mittleren DDT-Bedeckungen (0.4-0.6) führt eine weitere Erhöhung des DDT-Bedeckungsgrades auf 0.8-1.1 zu einem nahezu vollständigen Verlust der katalytischen Aktivität, da die Oberfläche vollständig für die Crotonaldehyd- und/oder Wasserstoffadsorption blockiert wird.

### ***Zusammenfassung: Kapitel 8***

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass für eine erfolgreiche Modifikation der katalytischen Eigenschaften von monometallischen Pt NP durch die Funktionalisierung mit Liganden darauf geachtet werden muss, dass der Ligand stark genug an die Oberfläche bindet. Ansonsten besteht die Gefahr, dass der Ligand durch stärker bindende Reaktanden und Reaktionsintermediaten von der Oberfläche verdrängt wird. Bei stark bindenden Liganden wie DDT kann hingegen eine zu hohe Bedeckung der Oberfläche zu einem vollständigen Verlust der katalytischen Aktivität führen. Durch mittlere Bedeckungsgrade stark bindender Liganden wie DDT konnte jedoch die Chemoselektivität von monometallischen Pt NP in der Hydrierung von Crotonaldehyd zu Crotylalkohol durch Veränderung der Geometrie frei zugänglicher Oberflächenensembles positiv beeinflusst werden.

## **7 Einfluss des Sn-Gehalts auf die Hydrierung von Crotonaldehyd**

Trotz der leicht verbesserten Chemoselektivität ist die Selektivität der monometallischen Pt NP nach wie vor sehr gering. Daher wurde in **Publikation VI** der Einfluss eines zweiten Metalls wie Sn auf die Chemoselektivität in der Hydrierung von Crotonaldehyd zu Crotylalkohol untersucht. Um Veränderungen der katalytischen Eigenschaften ausschließlich auf Veränderungen des Sn-Gehalts zurückführen zu können, wurden kolloidchemisch hergestellte DDA-PtSn NP als

Testsystem verwendet. Die verwendete Synthese-Methode ermöglicht eine Variation der Partikelzusammensetzung über einen weiten Zusammensetzungsbereich bei unveränderter Partikelgröße (**Publikation I**). Darüber hinaus kann ein Einfluss der Liganden ausgeschlossen werden, da im vorigen Kapitel gezeigt werden konnte, dass diese die Reaktion nicht signifikant beeinflussen. Dies erlaubt eine systematische Untersuchung des Einflusses des Sn-Gehalts auf die katalytischen Eigenschaften, ohne dass die Ergebnisse durch Partikelgrößeneffekte oder die Anwesenheit von Liganden beeinflusst werden.

Als Grund für die verbesserte Chemoselektivität bimetallischer PtSn Katalysatoren in der selektiven Hydrierung von Crotonaldehyd zu Crotylalkohol wurde in der Vergangenheit sowohl die Bildung einer bimetallischen Phase als auch die Anwesenheit von  $\text{SnO}_x$  Inseln oder Clustern auf der Partikeloberfläche diskutiert. Für beide Effekte wurde angenommen, dass sie auf ähnliche Weise zu der Bildung neuer Adsorptionszentren führen.<sup>[46, 74, 117, 118]</sup>  $\text{SnO}_x$  Inseln oder Cluster auf der Partikeloberfläche wurden als Lewis-acide Zentren beschrieben, welche eine Koordination des freien Elektronenpaares der C=O-Gruppe an die Katalysatoroberfläche begünstigen<sup>[70]</sup> und so seine Hydrierung erleichtern.<sup>[37]</sup> Im Falle einer bimetallischen Phase wurde ein Ladungstransfer vom Sn zum Pt angenommen, welcher zu einer Positivpolarisation des Sn führt und, analog zu  $\text{SnO}_x$ , die Koordination der C=O-Gruppe begünstigt.<sup>[37, 71]</sup> Zusätzlich zu der Bildung neuer Adsorptionszentren wurde der Einfluss von metallischem und oxidischem Sn auch auf eine Inhibition der C=C-Hydrierung durch Vereinzelung benachbarter Pt-Oberflächenatome zurückgeführt.<sup>[119]</sup> Welche der beiden Sn-Spezies nun die entscheidende Rolle in der Verbesserung der Chemoselektivität spielt, ist zu diesem Zeitpunkt jedoch noch nicht eindeutig geklärt.<sup>[74, 117, 118]</sup> Obwohl gezeigt werden konnte, dass späte Übergangsmetalle in Verbindung mit Sn großes Potential als Katalysatoren für die selektive Hydrierung von Crotonaldehyd zu Crotylalkohol besitzen, gibt es nur wenige systematische Studien mit zum Teil widersprüchlichen Ergebnissen bezüglich eines Einflusses des Sn-Gehalts auf die Reaktion.<sup>[37, 74, 119, 120]</sup> Ruiz Martinez et al.<sup>[74]</sup> konnten weder für die Aktivität noch für die Selektivität einen klaren Trend beobachten, während Coloma et al.<sup>[119]</sup> eine kontinuierliche Zunahme der Crotylalkoholselektivität mit zunehmendem atomaren Sn-Gehalt (bis hin 75 %) berichtet haben. Die Aktivität durchlief dabei ein Maximum bei einem Sn-Anteil von etwa 50 %. Im Gegensatz dazu konnten Claus et al.<sup>[37, 121]</sup> für RhSn-Katalysatoren lediglich für Sn-Gehalte < 45 % eine

kontinuierliche Zunahme der Selektivität bei gleichzeitiger Abnahme der Aktivität zeigen. Für einen Sn-Gehalt von 53% wurde dann ein plötzlicher Anstieg von Aktivität und Selektivität beobachtet, während der Katalysator für noch höhere Sn-Gehalte beinahe inaktiv war. In all diesen Studien wurden traditionelle Herstellungsverfahren verwendet, die eine Anwesenheit des Trägers während der Synthese erfordern. Die Diskrepanzen der beobachteten Effekte können daher auf die Schwierigkeit dieser Methoden zurückgeführt werden, gezielt Nanopartikel einer definierten Größe und Zusammensetzung herzustellen. Analog zu den in Kapitel 4.1 für das CoPd-System gemachten Beobachtungen, führt die Synthese von PtSn NP mit traditionellen trägerbasierten Präparationsverfahren häufig zu Pt-reichen Partikeln und fein verteiltem Sn (als SnOx) auf der Trägeroberfläche.<sup>[55, 79]</sup> Dadurch kann der tatsächliche Sn-Gehalt der Partikel sowohl stark von dem Gesamtgehalt der Probe abweichen als auch von Partikel zu Partikel variieren. Darüber hinaus wurde berichtet, dass strukturelle Parameter, wie Partikelgröße, bimetallische Phase, Segregationseffekte, Anteil an metallischem Sn bzw. SnOx sowie Träger-Metall-Wechselwirkungen, stark von der verwendeten Synthesemethode, Metallpräkursoren, Metallbeladung und dem verwendeten Trägermaterial abhängen.<sup>[46, 70, 119, 122]</sup> Da diese strukturellen Parameter jedoch entscheidend für die katalytischen Eigenschaften der bimetallischen Partikel sind, führen diese Unwägbarkeiten in der Herstellung von PtSn Nanopartikeln unweigerlich zu kontrovers diskutierten Ergebnissen bezüglich dem Einfluss von Sn auf die katalytischen Eigenschaften. Für ein gezieltes Design neuer Katalysatoren mit verbesserten Eigenschaften sind jedoch detaillierte Kenntnisse über den Einfluss des Sn-Gehalts notwendig. Wie in Kapitel 3 gezeigt, können die Unwägbarkeiten in der Herstellung bimetallischer Katalysatoren mittels trägerbasierter Herstellungsverfahren durch eine kolloidchemische Synthese umgangen werden. Um mehr Klarheit bezüglich eines Einflusses des Sn-Gehalts auf die Aktivität und Selektivität bimetallischer PtSn-Katalysatoren in der Hydrierung von Crotonaldehyd zu erlangen, wurden in dieser Arbeit PtSn NP mit variierendem Sn-Gehalt kolloidchemisch hergestellt und nach erfolgreicher Synthese auf TiO<sub>2</sub> geträgert. Die verschiedenen Katalysatoren werden im Folgenden als PtSn(X)/TiO<sub>2</sub> bezeichnet, wobei X für den jeweiligen atomaren Sn-Gehalt in % steht. Ihre strukturellen Parameter sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

**Tabelle 3:** Strukturelle Parameter der kolloidchemisch hergestellten PtSn-Katalysatoren.

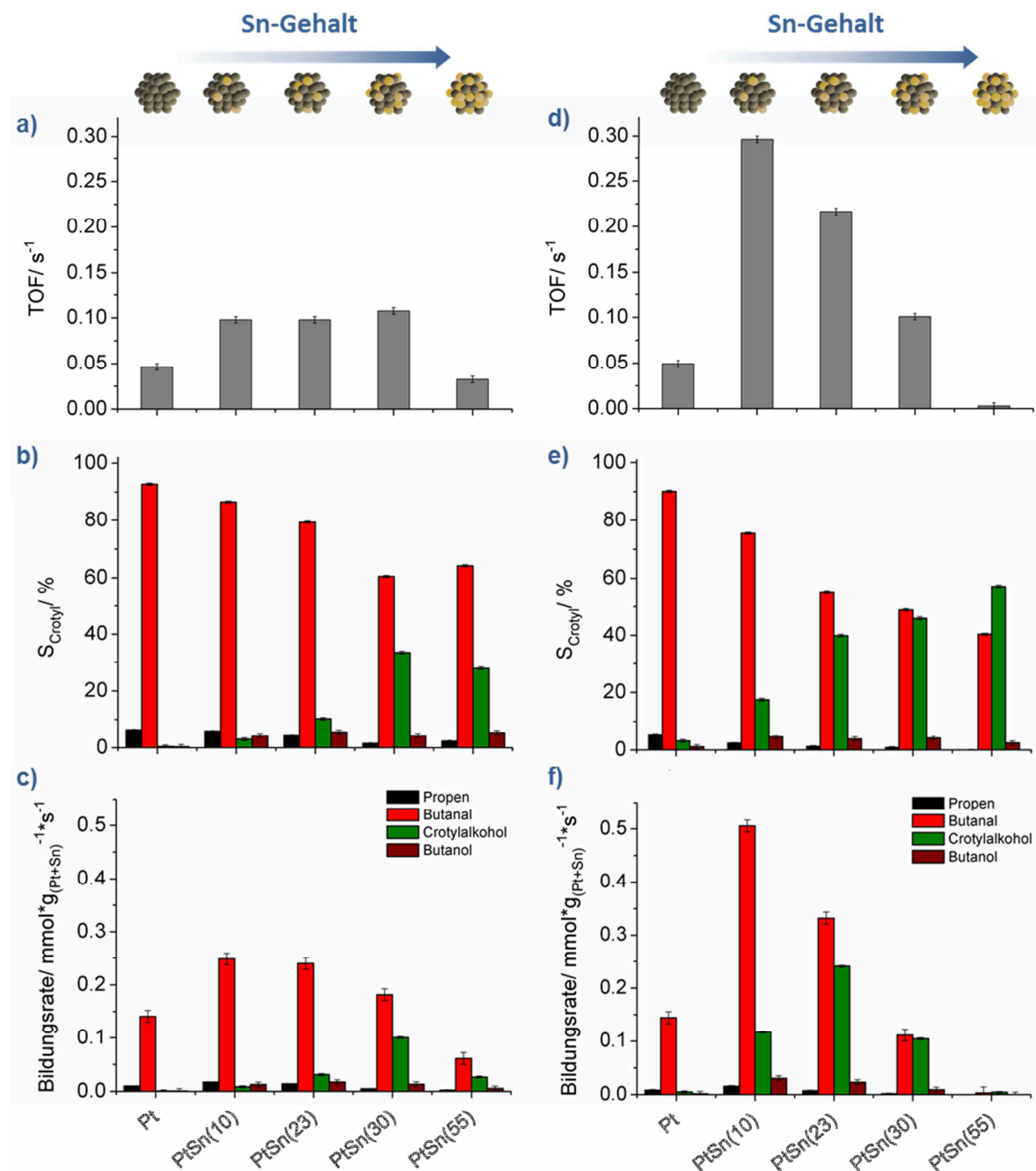
Katalysator	Pt-Beladung <sup>[a]</sup>	Sn-Gehalt <sup>[b]</sup>	Partikelgröße <sup>[c]</sup> "As prepared"	Partikelgröße <sup>[c]</sup> Nach Reduktion
Pt/TiO <sub>2</sub>	0.4 wt. %	0	1.8 ± 0.3 nm	2.1 ± 0.3 nm
PtSn(10)/TiO <sub>2</sub>	1.3 wt. %	10 at. %	2.0 ± 0.3 nm	2.6 ± 0.7 nm
PtSn(23)/TiO <sub>2</sub>	1.2 wt. %	23 at. %	1.9 ± 0.3 nm	2.1 ± 0.3 nm
PtSn(30)/TiO <sub>2</sub>	1.1 wt. %	30 at. %	2.1 ± 0.3 nm	2.6 ± 0.6 nm
PtSn(55)/TiO <sub>2</sub>	0.6 wt. %	55 at. %	2.0 ± 0.3 nm	2.2 ± 0.6 nm

[a] Ermittelt durch ICP-Analyse; [b] Ermittelt durch EDX- Analyse; [c] Ermittelt durch TEM- Analyse

Die verwendete Synthesemethode erlaubt eine genaue Einstellung des Sn-Gehalts der Partikel über einen breiten Zusammensetzungsbereich bei einer einheitlichen Partikelgröße von etwa 2 ± 0.3 nm (**Publikation I & II**). Zur Stabilisierung der Partikel gegen Agglomeration werden dabei DDA-Liganden eingesetzt. Im vorangegangenen Kapitel (6.3.2) wurde bereits gezeigt, dass DDA weder die Aktivität noch die Selektivität in der Hydrierung von Crotonaldehyd beeinflusst, da es vermutlich durch stärker bindende Reaktanden und Reaktionsintermediate von der Partikeloberfläche verdrängt wird und durch Spillover auf den Träger übergeht. Auch eine Desorption der Liganden von der Partikeloberfläche kann nicht ausgeschlossen werden. Somit können sowohl Partikelgrößeneffekte (aufgrund der konstanten Partikelgröße) als auch ein Einfluss der Liganden auf die Reaktion ausgeschlossen werden und Änderungen der katalytischen Eigenschaften weitestgehend auf Änderungen des Sn-Gehalts der Partikel zurückgeführt werden.

In **Abbildung 23a-c** sind die erzielten Aktivitäten und Selektivitäten der Katalysatoren in der Hydrierung von Crotonaldehyd zusammengefasst. Dabei zeigt sich jedoch keine eindeutige Abhängigkeit der Aktivität und Selektivität vom Sn-Gehalt. Die höchste erzielte Selektivität zum Crotylalkohol ( $S_{\text{crotyl}}$ ) beträgt lediglich 34 % für einen Katalysator mit einem atomaren Sn-Gehalt von 30 %. Die Selektivität ist damit verglichen mit Literaturwerten von bis zu 77 % eher gering.<sup>[76]</sup> Wie bereits erwähnt, können die DDA-Liganden als Grund für die geringe Selektivität ausgeschlossen werden. Die XPS-Analyse der bimetalischen PtSn NP hat jedoch eine Anreicherung von Sn an der Partikeloberfläche sowie die Anwesenheit von SnO<sub>x</sub> gezeigt (Kapitel 5). Um herauszufinden, ob eine Reduktion des SnO<sub>x</sub> zu metallischem Sn die Selektivität positiv beeinflusst, wurden die Katalysatoren *in situ* für 1 h bei 230 °C in 10 % H<sub>2</sub>/ 90 % N<sub>2</sub> reduziert.

Nach dieser reduktiven Vorbehandlung konnte eine deutliche Verbesserung der Aktivität und Selektivität sowie ein eindeutiger Trend für ihre Abhängigkeit von der Partikelzusammensetzung



**Abbildung 22:** a) TOF-Werte der Gesamtreaktion, b) Selektivität und c) Bildungsraten der einzelnen Produkte nach 120 min Reaktionszeit (steady state) in der Hydrierung von Crotonaldehyd. Das Reaktorgas enthielt 1 Vol.% Crotonaldehyd, 20 Vol.% H<sub>2</sub> und 79 Vol. % N<sub>2</sub>. (Gesamtfluss 50 ml/min). Alle Messungen wurden isotherm bei einer Reaktortemperatur von 80 °C durchgeführt.



beobachtet werden (Abbildung 23d-f). Die Aktivität der verschiedenen Katalysatoren ist in Abbildung 23d als „Turnover Frequency“ (TOF/  $s^{-1}$ ) angegeben. Der TOF-Wert des monometallischen Pt-Katalysators von  $4.9 \cdot 10^{-2} s^{-1}$  ist vergleichbar mit dem Wert, der von Grass et al.<sup>[14]</sup> für kolloidal hergestellte Pt NP ähnlicher Größe unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen bestimmt wurde ( $2.1 \cdot 10^{-2} s^{-1}$ ). Durch einen Sn-Zusatz von nur 10 % konnte die Aktivität in der vorliegenden Studie jedoch um beinahe eine Größenordnung gesteigert werden, während mit weiter ansteigendem Sn-Gehalt die TOF-Werte stetig abnahmen.

Die TEM-Analyse der reduzierten Katalysatoren ergab für alle Proben einen leichten Anstieg der Partikelgröße (Tabelle 3). Der mittlere Partikeldurchmesser lag jedoch für alle Proben noch in einem ähnlichen Bereich (zwischen 2.1 und 2.6 nm), sodass ein Partikelgrößeneffekt als Ursache für veränderte katalytische Eigenschaften weitestgehend ausgeschlossen werden kann. Auch ein starker SMSI-Effekt, hervorgerufen durch die reduktive Vorbehandlung als Ursache für die verbesserten katalytischen Eigenschaften ist unwahrscheinlich, da ein solcher Effekt höherer Reduktionstemperaturen bedarf<sup>[39]</sup> und auch die Aktivität und Selektivität des monometallischen Katalysators beeinflussen sollte. Die Selektivität des reduzierten monometallischen Pt-Katalysators ist jedoch genau wie die der unreduzierten Probe sehr gering (4 %) (Vergleich Abbildung 23c & Abbildung 23e). Damit kann die verbesserte Aktivität und Selektivität der bimetalischen Katalysatoren nach der reduktiven Vorbehandlung auf die Anwesenheit von metallischem Sn durch Reduktion des  $SnO_x$  zurückgeführt werden.

Die beobachtete Abnahme der Katalysatoraktivität mit einem Anstieg des Sn-Gehalts von 10 % bis hin zu 55% (Abbildung 23d) deutet auf einen Ensemble-Effekt - hervorgerufen durch eine Vereinzeling der Adsorptionszentren durch Sn - hin. Eine Abnahme der Reaktionsrate in der Olefinhydrierung von PtSn-Katalysatoren im Vergleich zu monometallischem Pt wurde auch von Völter et al.<sup>[123]</sup> beobachtet und auf eine Inhibition der dissoziativen Wasserstoffadsorption zurückgeführt. Ein ähnlicher Effekt kann auch für den hier vorliegenden Fall angenommen werden. Gemäß einer Studie von Rao et al.<sup>[124]</sup> ist die Oberflächenreaktion zwischen adsorbiertem Wasserstoff und dem Oberflächenintermediat des Crotonaldehyds (Alkoxide-Oberflächenintermediat) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der Hydrierung von Crotonaldehyd. Eine Abnahme der Menge an adsorbierten Oberflächenintermediaten durch

eine gehemmte Adsorption sollte daher zu einer abnehmenden Reaktionsrate führen. Im Gegensatz zu der Adsorption von Crotonaldehyd findet die dissoziative Adsorption von  $H_2$  jedoch ausschließlich auf Pt statt. Aus diesem Grund wurde die hier beobachtete Abnahme der Aktivität mit zunehmendem Sn-Anteil auf die Abnahme der, für die  $H_2$ -Aktivierung notwendigen, Pt-Oberflächenatomen zurückgeführt. Im Gegensatz zu diesem geometrischen Einfluss des Sn deutet die starke Zunahme der Aktivität für geringe Sn-Gehalte auf einen elektronischen Einfluss des Sn auf das Pt hin. Dieser führt, experimentellen und theoretischen Studien zufolge, zu einer Abnahme der Adsorptionsenergie von Wasserstoff und Crotonaldehyd.<sup>[37, 71]</sup> Gemäß des Sabatier- Prinzips kann eine geringere Adsorptionsenergie zu einer erhöhten Reaktivität der Oberflächenintermediate und damit zu einer gesteigerten Reaktionsrate führen.<sup>[125]</sup> Während die Aktivität ein Maximum bei einem Sn-Anteil von 10 % zeigt und anschließend für höhere Sn-Gehalte stetig fällt, zeigt die Selektivität einen kontinuierlichen Anstieg mit zunehmendem Sn-Anteil ([Abbildung 23e](#)). Bei der Betrachtung der Bildungsrate der verschiedenen Produkte der Crotonaldehydhydrierung in [Abbildung 23f](#) fällt auf, dass durch die Anwesenheit von 10 % Sn zunächst sowohl die Hydrierung der C=C-Bindung, als auch die Hydrierung der C=O-Bindung stark ansteigen. Mit weiter zunehmendem Sn-Gehalt sinkt die Rate der C=C-Hydrierung jedoch anschließend kontinuierlich, während die Rate der C=O-Hydrierung zunächst weiter ansteigt und ein Maximum bei einem Sn-Anteil von 23 % durchläuft. Basierend auf den Ergebnissen aus DFT-(Density Functional Theory) Berechnungen und schwingungsspektroskopischen Studien haben Haubrich et al.<sup>[71]</sup> postuliert, dass die stabilsten Adsorptionsgeometrien von Crotonaldehyd auf PtSn-Oberflächen eine O-Sn-Bindung enthalten. Im Gegensatz dazu wurden für monometallische Pt-Oberflächen zusätzliche Adsorptionsgeometrien hoher Stabilität beobachtet, welche über eine di- $\sigma$ -CC-Bindung an zwei Pt-Atome koordinieren und zu einer präferentiellen Hydrierung der C=C-Bindung führen.<sup>[41, 71]</sup> Als Erklärung der steigenden C=O-Bindungshydrierung bei gleichzeitig sinkendem TOF im Falle des PtSn(23)/TiO<sub>2</sub> Katalysators kann somit eine verbesserte Aktivierung der C=O-Gruppe durch die Koordination des Carbonyl-Sauerstoffs an Sn (O-Sn-Bindung) angeführt werden. Für Sn-Anteile größer als 23 % limitiert hingegen die abnehmende Zahl an Pt-Oberflächenatomen die  $H_2$ -Aktivierung, sodass zusammen mit der Rate der C=C-Hydrierung auch die Rate der C=O-Hydrierung abnimmt. Dies zeigt, dass für eine effiziente Optimierung der Selektivitäten bei ausreichend hohen Crotylalkoholausbeuten eine gezielte Anpassung der

Partikelzusammensetzung notwendig ist. Solch eine gezielte Anpassung der Partikelzusammensetzung erfordert wiederum eine hohe Kontrolle über strukturelle Parameter während der Katalysatorherstellung, welche mit traditionellen Herstellungsverfahren nur schwer zu erreichen ist.

Die höchste Crotylalkoholselektivität von 56 % wurde in dieser Studie für einen Katalysator mit einem Sn-Anteil von 55 % beobachtet. Die in der Literatur berichteten Selektivitätswerte für vergleichbare Reaktionsbedingungen variieren sehr stark von 25 % bis hin zu 77 %.<sup>[70, 74, 76, 122]</sup> Ein direkter Vergleich ist daher schwierig. Im Gegensatz zu diesen früheren Studien konnte jedoch durch die Anwendung kolloidchemisch hergestellter PtSn NP ein klarer Trend für die Abhängigkeit von Aktivität und Selektivität von der Partikelzusammensetzung gezeigt werden.

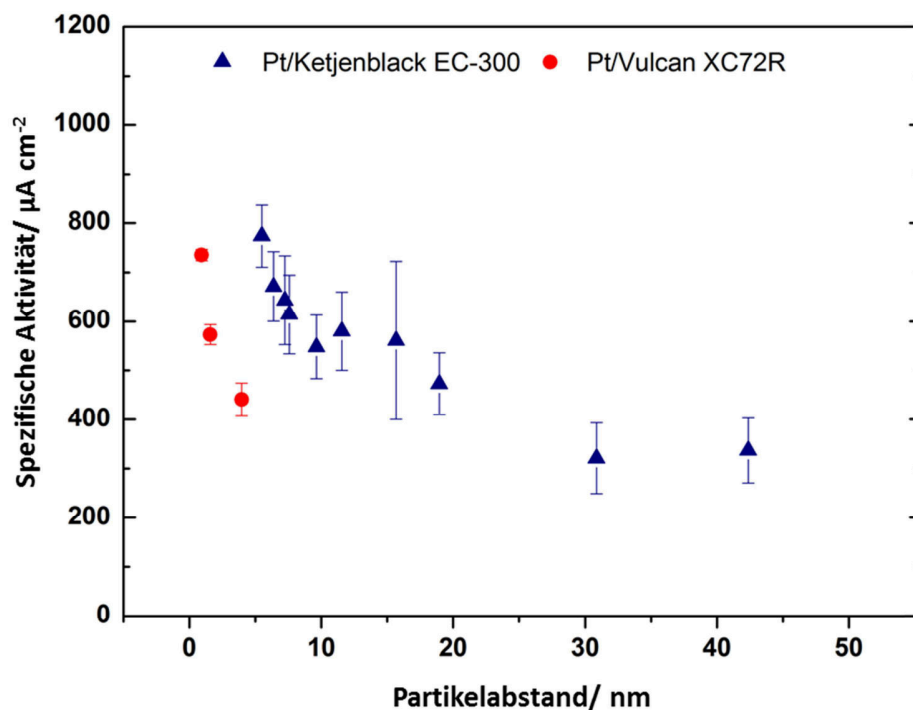
Damit demonstrieren diese Ergebnisse noch einmal sehr deutlich, dass für ein gezieltes Katalysatordesign ein hohes Maß an Kontrolle über strukturelle Parameter wie die Partikelzusammensetzung unerlässlich ist. Dieses hohe Maß an Kontrolle wird durch eine kolloidchemische Partikelsynthese gewährleistet und ermöglicht dadurch eine gezielte Anpassung der Partikeleigenschaften und somit auch ihrer katalytischen Eigenschaften an die Anforderungen des jeweiligen Katalysators. Dies macht kolloidchemisch hergestellte NP zu einer Materialklasse mit einem großen Potential als Modellkatalysatoren für Vergleichsstudien innerhalb verschiedenster Einsatzbereiche. Bisher wurde in dieser Arbeit lediglich der Einsatz von kolloidal hergestellten Nanopartikeln in der heterogenen Gasphasenkatalyse behandelt. Aufgrund der trägerunabhängigen Synthese und der Möglichkeit, strukturelle Eigenschaften nach Belieben anzupassen, sind jedoch den Einsatzmöglichkeiten kolloidchemisch hergestellter Nanopartikel keine Grenzen gesetzt. Im Rahmen eines Kooperationsprojektes konnte zum Beispiel gezeigt werden, dass kolloidchemisch hergestellte Nanopartikel als Vergleichssystem in der elektrochemischen Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) ebenfalls geeignet sind. Auch wenn diese Arbeiten nicht im Fokus des eigentlichen Promotionsthemas lagen, soll auf die Ergebnisse der Studien an dieser Stelle kurz eingegangen werden. Für weiterführende Informationen sei der interessierte Leser auf die **Publikationen VII & VIII** hingewiesen.

## 8 Kolloidchemisch hergestellte Platinnanopartikel – ein „Baukasten“ für Vergleichsstudien

Ein zentrales Thema bei der Optimierung der Effizienz von Protonenaustauschmembran-Brennstoffzellen („Polymer Exchange Membrane Fuel Cells“ PEMFC) als eine alternative Energiequelle der Zukunft, ist die Entwicklung neuer Elektrokatalysatoren mit einer gesteigerten Aktivität in der kathodischen Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR). Derzeitige Katalysatoren basieren auf Pt NP, aufgebracht auf Kohlenstoffträger mit einer hohen spezifischen Oberfläche.<sup>[126]</sup> Intensive Forschungsbemühungen haben gezeigt, dass die Partikelgröße,<sup>[127, 128]</sup> Partikelzusammensetzung<sup>[129]</sup> sowie der Abstand der Partikel auf dem Träger<sup>[130]</sup> die Aktivität der Katalysatoren beeinflussen können. Die fehlende Kontrolle der traditionell verwendeten, trägerbasierten Synthesemethoden über diese strukturellen Parameter führte jedoch in der Vergangenheit häufig zu kontroversen Diskussionen bezüglich ihres Einflusses auf die Eigenschaften der Katalysatoren. So gab es zum Beispiel in früheren Studien erste Hinweise, dass für eine effiziente Nutzung der elektrochemisch aktiven Oberfläche (ECSA) ein Mindestabstand zwischen den Partikeln gewährleistet sein muss.<sup>[130]</sup> Im Gegensatz dazu haben neuere Modellstudien gezeigt, dass mit abnehmendem Abstand von Nanoclustern auf einer Glaskohlenstoffelektrode, deren spezifische ORR Aktivität signifikant ansteigt.<sup>[131]</sup> Die Diskrepanz zu den früheren Studien an Pulverkatalysatoren lässt sich leicht dadurch erklären, dass mit traditionellen Syntheseverfahren Partikelgröße und Partikelabstand nur schwer unabhängig voneinander zu verändern sind. Hier geht eine höhere Metallbeladung zur Verringerung des interpartikulären Abstands häufig mit einem Anstieg der Partikelgröße einher und damit auch mit einer Abnahme der katalytisch aktiven Oberfläche.<sup>[130]</sup> Durch die gleichzeitige Veränderung der beiden Parameter wird ihr Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften nur schwer zugänglich. Im Gegensatz dazu ist es durch eine kolloidchemische Synthese der Partikel möglich, die Partikelbeladung des Kohlenstoffs und damit auch den Abstand zwischen den Partikeln beliebig zu variieren und dabei die Partikelgröße konstant zu halten. Nur so ist eine systematische Untersuchung des Partikelabstandes auf die Aktivität der Katalysatoren in der ORR möglich. Die Evaluation des Einflusses des Partikelabstandes auf die ORR ist Inhalt von **Publikation VII**. Hier wurden kolloidchemisch hergestellte Pt NP auf Kohlenstoff mit einer hohen spezifischen Oberfläche geträgert (Vulkan XC72R:  $235 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  und

Ketjenblack EC-300:  $795 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Durch systematische Veränderung des Pt/Kohlenstoff Verhältnisses konnten Katalysatoren mit unterschiedlichen Pt-Beladungen von bis zu 70 wt. % hergestellt werden, ohne dass eine nennenswerte Agglomeration der Partikel beobachtet wurde.

Die beobachteten Aktivitäten der Katalysatoren in Abhängigkeit des berechneten Partikelabstandes sind in [Abbildung 24](#) für zwei verschiedene, kommerzielle Kohlenstoffträger (Vulkan XC72R und Ketjenblack EC-300) dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die spezifische Aktivität der Katalysatoren (Aktivität bezogen auf die ECSA) mit abnehmendem Partikelabstand signifikant zunimmt. Der unterschiedliche Verlauf der Aktivität in Abhängigkeit von dem Partikelabstand für die verschiedenen verwendeten Träger wurde in dieser Studie auf die hohe innere Oberfläche des EC-300-Trägers zurückgeführt. Da diese innere Oberfläche vermutlich nicht für die Partikel zugänglich ist, jedoch in die Berechnung des Partikelabstandes mit einfließt, führte dies höchstwahrscheinlich zu einer Überbewertung des tatsächlichen



**Abbildung 23:** Spezifische Oberflächenaktivität der Pt NP (geträgert auf verschiedenen kommerziellen Kohlenstoffträgern) in der ORR als Funktion des Partikelabstandes.

Partikelabstandes. Dennoch ist in Übereinstimmung mit früheren Modellstudien für beide Träger ein klarer Trend zu beobachten. Damit konnte in dieser Studie gezeigt werden, dass durch eine hohe Pt-Beladung (bis zu 70 wt % Pt-Anteil) die Aktivität von PEMFC-Katalysatoren drastisch gesteigert werden kann, ohne dass dabei ein signifikanter Verlust der ECSA durch Partikelagglomeration auftritt. Da dieser Effekt auch mit einer gesteigerten Massenaktivität (Aktivität pro Gramm Pt) einhergeht, ermöglicht die Erhöhung der Pt-Beladung eine effizientere Nutzung und damit eine deutliche Einsparung des teuren Edelmetalls..

Die Ergebnisse dieser Studie demonstrieren noch einmal deutlich die Vielfältigkeit des kolloidchemischen Ansatzes und seine herausragende Eignung für systematische Vergleichsstudien innerhalb verschiedenster Einsatzgebiete in der heterogenen Katalyse. Mit den dabei gewonnenen Erkenntnissen ermöglichen diese Studien, zukünftig die Katalysatoreigenschaften gezielt an die jeweiligen Anforderungen anpassen zu können und so ihre effiziente Nutzung zu gewährleisten.

## 9 Zusammenfassung

Für eine Effizienzsteigerung industrieller Prozesse durch die Optimierung der Katalysatorperformance ist ein detailliertes Verständnis des Einflusses der aktivitäts- und selektivitätsbestimmenden Parameter wie der Partikelgröße und -form, der Partikelzusammensetzung sowie einer etwaigen Oberflächenfunktionalisierung mit organischen Liganden von fundamentaler Bedeutung. Eine Grundvoraussetzung, um dieses Verständnis zu erlangen, sind systematische Vergleichsstudien mit wohl definierten Modellkatalysatoren.

Die bedeutende Rolle der verwendeten Synthesemethode zur Herstellung geeigneter Modellkatalysatoren wurde im Rahmen dieser Arbeit anhand der Präparation bimetallischer CoPd Katalysatoren und ihrem Einsatz in der Hydrierung von Acetylen gezeigt. Im Gegensatz zu der trägerbasierten Präparation erlaubte der kolloidchemische Syntheseansatz hier die Herstellung bimetallischer Partikel mit wohl-definierter Größe und Zusammensetzung. Die große Bedeutung einer hohen Kontrolle über diese Parameter für die katalytischen Eigenschaften der Partikel wurde durch die verbesserte Selektivität der kolloidchemisch hergestellten CoPd Katalysatoren in der Semi-Hydrierung von Acetylen demonstriert.

Basierend auf den vielversprechenden Ergebnissen dieser Studie und den deutlichen Vorteilen, die sich aus der kolloidchemischen Synthese bei der Präparation bimetallischer NP ergaben, wurden in dieser Arbeit systematische Vergleichsstudien bezüglich des Einflusses der Partikelzusammensetzung und einer Funktionalisierung der Partikeloberfläche mit organischen Liganden auf die Hydriereigenschaften kolloidchemisch hergestellter NP durchgeführt. Der Focus dieser Arbeit lag auf der Untersuchung Pt-basierter NP, welche neben Pd NP ebenfalls wichtige Katalysatoren für eine Vielzahl von Hydrierreaktionen darstellen.<sup>[68]</sup>

Anhand der selektiven Hydrierung von Acetylen konnte gezeigt werden, dass die Hydriereigenschaften von monometallischen Pt NP sowohl durch eine Veränderung der Partikelzusammensetzung durch Zusatz von Sn, als auch durch eine Oberflächenfunktionalisierung mit organischen Liganden positiv beeinflusst werden können. Die besten Selektivitäten konnten hier durch eine Kombination aus beiden Komponenten (Amin-Liganden & Sn) erzielt werden. Ein Grund für die verbesserten Selektivitäten war ein verändertes Segregationsverhalten und eine geringere Oberflächenoxidation der bimetallischen PtSn Partikel durch die Gegenwart der Liganden während der Partikelsynthese. Daneben wurde auch ein direkter Einfluss der Liganden beobachtet, welcher auf eine Veränderung der geometrischen Eigenschaften der Partikeloberfläche zurückgeführt wurde. Um die beobachteten Veränderungen der katalytischen Eigenschaften eindeutig den jeweiligen Effekten zuordnen zu können, wurde der Einfluss von Liganden und Sn auf die Hydriereigenschaften der Pt-basierten Systeme daraufhin unabhängig voneinander untersucht.

Die Auswirkung einer Liganden-Funktionalisierung auf die Oberflächengeometrie und die elektronische Struktur von Pt NP für verschieden funktionalisierte Pt NP (Amin-Pt, Thiol-Pt) wurde mittels IR-Spektroskopie evaluiert. Die Korrelation der hier gewonnenen Informationen mit den katalytischen Eigenschaften der funktionalisierten Pt NP in der Hydrierung von Crotonaldehyd zeigte, dass eine Veränderung der Geometrie frei zugänglicher Oberflächenensembles durch die Anwesenheit von Liganden mit stark bindenden funktionellen Gruppen (Thiole) die Chemoselektivität zum gewünschten Produkt verbessern kann.

In einer weiteren Studie wurde untersucht, wie sich eine Veränderung der Partikelzusammensetzung kolloidchemisch hergestellter Pt und PtSn NP auf die Selektivität zum

Zielprodukt Crotylakohol auswirkt. Im Gegensatz zu den kontroversen Diskussionen in der bestehenden Literatur bezüglich des Einflusses des Sn-Gehalts auf die Reaktion wurde hier eine klare Abhängigkeit der Katalysatoreigenschaften von dem Sn-Gehalt gezeigt. Die hohe Kontrolle des kolloidchemischen Ansatzes über die Partikelzusammensetzung ermöglichte dabei eine Optimierung der Selektivitäten bei ausreichend hohen Crotylalkoholausbeuten durch eine gezielte Anpassung des Sn-Gehalts.

Die Vielfältigkeit des kolloidchemischen Ansatzes und seine herausragende Eignung für systematische Vergleichsstudien innerhalb verschiedenster Einsatzgebiete in der heterogenen Katalyse wurde zusätzlich anhand der elektrochemischen Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) demonstriert. Die kolloidchemische Synthese der Pt NP und das anschließende Aufbringen auf einen Kohlenstoffträger hat hier, unter anderem, eine systematische Evaluation des Partikelabstandes auf die ORR-Aktivität ermöglicht. Dabei wurde gezeigt, dass sich die Aktivität der Katalysatoren durch eine hohe Pt-Beladung (bis zu 70 wt % Pt-Anteil) und die daraus resultierenden geringen Partikelabstände signifikant steigern lässt.



## 10 Ausblick

Neben der Ermöglichung systematischer Modellstudien mit dem Ziel die aktivitäts- und selektivitätsbestimmenden Parameter zu definieren und zu kontrollieren, besitzen kolloidchemisch hergestellte NP großes Potential als neue Katalysatoren mit verbesserten katalytischen Eigenschaften für eine Vielzahl verschiedenster Reaktionen und Einsatzgebiete. Aufgrund der trägerunabhängigen Synthese und der Möglichkeit strukturelle Eigenschaften nach belieben anzupassen, sind den Einsatzmöglichkeiten kolloidchemisch hergestellter Nanopartikel keine Grenzen gesetzt. Kürzlich hat der Chemiekonzern BASF eine kolloidchemisch hergestellte Pd basierte Katalysatorreihe (NanoSelect<sup>TM</sup>) entwickelt, welche im Gegensatz zu dem konventionellen Lindar-Katalysator ohne den Zusatz bleihaltiger Komponenten zur Optimierung der Selektivität in der Hydrierung von Alkinen auskommt.<sup>[132]</sup> Damit besitzen die kolloidchemisch hergestellten Katalysatoren gegenüber dem bleihaltigen Lindar-Katalysator eine deutlich verbesserte Umweltverträglichkeit und sind ein weiterer Schritt hin zu einer „Grünen Chemie“. Während ein großtechnischer Einsatz von funktionalisierten NP zunächst weitere intensive Grundlagenforschung erfordert, ist mit der Vermarktung der NanoSelect<sup>TM</sup>-Katalysatorreihe nun auch der Weg für eine Anwendung des kolloidchemischen Syntheseansatzes in großtechnischen Prozessen geebnet.

## Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1:** *Oberflächengeometrie und elektronische Struktur sind entscheidende Schlüsselfaktoren für die katalytischen Eigenschaften von Metallnanopartikeln. Sie hängen ihrerseits stark von verschiedenen strukturellen Parametern wie der Partikelgröße, der Partikelzusammensetzung sowie der Anwesenheit von organischen Liganden ab.*.....4
- Abbildung 3:** *a) Reaktionsschema der Hauptreaktionswege in der selektiven Hydrierung von Crotonaldehyd. b) Die drei stabilsten Adsorptionsgeometrien von Crotonaldehyd auf Pt-[111].*<sup>[41]</sup>.....8
- Abbildung 4:** *Anteil der [100] und [111] –Flächen in Abhängigkeit der Pt Partikelform.*<sup>[42]</sup>.....8
- Abbildung 5:** *Reaktionsschema der Hauptreaktionswege in der selektiven Hydrierung von Acetylen zu Ethylen in ethylenreichen Prozessgasströmen.*.....10
- Abbildung 6:** *Einfluss eines zweiten Metalls auf die Adsorptionsenergie von ungesättigten Kohlenwasserstoffen auf Pd und die hieraus resultierenden Reaktionsraten.*<sup>[52]</sup>.....12
- Abbildung 7:** *Prinzip der „Incipient Wetness Impregnation“ als Beispiel für eine trägerbasierte Synthesemethode. Das Trägermaterial wird zunächst mit einer Lösung der Metallsalze imprägniert. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels werden in einem zweiten Schritt die Partikel durch Kalzinierung mit anschließender Reduktion der Metallpräkursoren unter H<sub>2</sub> bei zumeist hohen Temperaturen gebildet.*.....14
- Abbildung 8:** *Prinzip der ligandenbasierten kolloidchemischen Herstellung von Trägerkatalysatoren. Die Nukleation und Partikelbildung findet in der Reaktionslösung statt. Organische Liganden dienen hier sowohl der Partikelstabilisation als auch als strukturgebende Komponente.*.....16
- Abbildung 9:** *Formkontrolle durch Liganden am Beispiel von Pt NP. Entscheidend für die Ausbildung der kubischen Partikel ist (neben den Reaktionsbedingungen) die Anwesenheit von Oleylamin und Ölsäure zur Stabilisierung der Oberflächen mit 100-Orientierung.*<sup>[31]</sup>.....17
- Abbildung 10:** *Prinzip der „ligandenfreien“ Ethylenglykol-Methode. Die Partikel sind während der Synthese durch das Lösungsmittel stabilisiert und können anschließen entweder mit verschiedenen Liganden funktionalisiert werden oder direkt auf einem geeigneten Träger abgeschieden werden.*...17
- Abbildung 11:** *Scanning TEM und EDX-Spektrum des CoPd/Aktivkohle-Katalysators a) vor und b) nach der Reduktion für 2 h in 10 % H<sub>2</sub>/ 90% N<sub>2</sub> bei 510 °C. Während die EDX-Analyse der Partikel teilweise ähnliche Konzentrationen der beiden Elemente zeigt (Area 1), wurde für partikelfreie Bereiche des Trägers (Area 2) ein deutliches Co-Signal gefunden. Der Vergleich der TEM-Analyse vor und nach der thermischen Vorbehandlung zeigt darüber hinaus einen signifikanten Anstieg der Partikelgröße.*.....20

**Abbildung 12:** a) Die EDX-Analyse der kolloidal hergestellten CoPd NP zeigt eine Partikelzusammensetzung entsprechend des eingesetzten CoPd-Verhältnisses. b) Scanning TEM (50 nm x 50 nm), der weiße Kasten markiert den mit EDX analysierten Bereich. c) CoPd/MgO-Katalysator nach Entfernung des PVP durch Reduktion in H<sub>2</sub> bei 400 °C für 30 min. Der Vergleich der TEM-Analyse vor und nach der thermischen Vorbehandlung zeigt keine signifikante Änderung der Partikelgröße. 22

**Abbildung 13:** Acetylenumsatz (schwarz) und Ethanbildung (rot) in Vol. % als Funktion der Reaktortemperatur. a) „ligandenfreier“ Pt-Katalysator (-●-) im Vergleich zum „ligandenfreien“ PtSn-Katalysator (-▲-) und b) „ligandenfreier“ Pt-Katalysator (-●-) im Vergleich zum „ligandenfreien“ PtSn-Katalysator, unreduziert (-▲-) sowie nach Reduktion bei 230 °C in 10 % H<sub>2</sub> (-Δ-). Die gestrichelten Linien entsprechen den idealen Verläufen von Acetylenumsatz (---) und Ethanbildung (---). Reaktionsbedingungen 0.5 Vol. % C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>; 1 Vol. % H<sub>2</sub>; 70 Vol. % C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>; Rest N<sub>2</sub>; Gesamtfluss 50 ml min<sup>-1</sup>. ..... 27

**Abbildung 14:** XPS-Spektren der Sn3d-Signale der „ligandenfreien“ PtSn NP (oben) und der DDA-funktionalisierten PtSn NP (unten) (Publikation IV). Die experimentellen Daten (schwarz durchgezogen) sind zusammen mit dem Shirley-Hintergrund (schwarz gestrichelt), den Peaks des Spin-Orbit-Doublets (grün und rot) und der Summenkurve (blau) dargestellt. Die türkise Kurve repräsentiert das Satellitensignal des Sn3d<sub>3/2</sub>-Peaks. b) Strukturvorschlag für die „ligandenfreien“ und DDA-funktionalisierten PtSn NP. Die Oberflächenanreicherung von SnO<sub>x</sub> ist im Falle der DDA PtSn Partikel weniger stark ausgeprägt. .... 29

**Abbildung 15:** Acetylenumsatz (schwarz) und Ethanbildung (rot) in Vol. % als Funktion der Reaktortemperatur. a) DDA-funktionalisierter PtSn-Katalysator (-★-) im Vergleich zum „ligandenfreien“ PtSn-Katalysator, unreduziert (-▲-) sowie nach Reduktion bei 230 °C in 10 % H<sub>2</sub> (-Δ-). b) DDA-funktionalisierter Pt-Katalysator (-★-) im Vergleich zum „ligandenfreien“ Pt-Katalysator (-●-). Die gestrichelten Linien entsprechen den idealen Verläufen von Acetylenumsatz (---) und Ethanbildung (---). Reaktionsbedingungen 0.5 Vol. % C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>; 1 Vol. % H<sub>2</sub>; 70 Vol. % C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>; Rest N<sub>2</sub>; Gesamtfluss 50 ml min<sup>-1</sup>. ..... 32

**Abbildung 16:** Schematische Darstellung der verschiedenen Adsorptionsgeometrien von CO auf Pt sowie die Wellenzahlbereiche der IR-Absorption.<sup>[98]</sup> ..... 38

**Abbildung 17:** Schematische Darstellung der Metall-CO-Bindung gemäß des Blyholder-Modells.<sup>[100]</sup> 39

**Abbildung 18:** <sup>12</sup>CO DRIFT-Spektren und Entwicklung der Spektren mit zunehmendem <sup>13</sup>CO-Anteil. a) „ligandenfreies“ Pt/TiO<sub>2</sub>, b) DDA-Pt(2:1)/TiO<sub>2</sub>, c) DDT(0.5:1)/TiO<sub>2</sub> und d) DDT(2:1)/TiO<sub>2</sub>. Die jeweiligen <sup>12</sup>CO/<sup>13</sup>CO-Verhältnisse entsprechen der <sup>12</sup>CO-Bedeckung in Abbildung 18. .... 40

**Abbildung 19:** Bedeckungsgradabhängige Absorptionsfrequenz von linear gebundenem <sup>12</sup>CO auf Pt für „ligandenfreies“ Pt/TiO<sub>2</sub> (●), DDA-Pt(2:1)/TiO<sub>2</sub> (★), DDA-Pt(10:1)/TiO<sub>2</sub> (★), DDT-Pt(0.5:1)/TiO<sub>2</sub> (▼), und DDT-Pt(2:1)/TiO<sub>2</sub> (▼). Der Datenfit dient dabei lediglich der Übersichtlichkeit. .... 41

<b>Abbildung 20:</b> Zusammenfassung der Ergebnisse aus der DRIFTS-Studie bezüglich des geometrischen und elektronischen Einflusses von Amin- und Thiolliganden auf Pt NP. ....	45
<b>Abbildung 21:</b> Reaktionsschema der möglichen Reaktionspfade bei der Pt-katalysierten Hydrierung von Crotonaldehyd. ....	47
<b>Abbildung 22:</b> a) TOF-Werte und b) Selektivität nach 120 min Reaktionszeit (steady state) in der Hydrierung von Crotonaldehyd. Das Reaktorgas enthielt 1 Vol. % Crotonaldehyd, 20 Vol. % H <sub>2</sub> und 79 Vol. % N <sub>2</sub> . (Gesamtfluss 50 ml/min). Alle Messungen wurden isotherm bei einer Reaktortemperatur von 80 °C durchgeführt. ....	50
<b>Abbildung 23:</b> a) TOF-Werte der Gesamtreaktion, b) Selektivität und c) Bildungsraten der einzelnen Produkte nach 120 min Reaktionszeit (steady state) in der Hydrierung von Crotonaldehyd. Das Reaktorgas enthielt 1 Vol.% Crotonaldehyd, 20 Vol.% H <sub>2</sub> und 79 Vol. % N <sub>2</sub> . (Gesamtfluss 50 ml/min). Alle Messungen wurden isotherm bei einer Reaktortemperatur von 80 °C durchgeführt.....	56
<b>Abbildung 24:</b> Spezifische Oberflächenaktivität der Pt NP (geträgert auf verschiedenen kommerziellen Kohlenstoffträgern) in der ORR als Funktion des Partikelabstandes. ....	61

## Abkürzungsverzeichnis

AAS	<b>A</b> tom <b>a</b> bsorptionss <b>s</b> pektroskopie
CO	Kohlenstoffmonooxid
DDA	<b>D</b> odecylamin
DDT	<b>D</b> odecanthiol
DFT	<b>D</b> ichtefunktional <b>t</b> heorie
DRIFT(S)	<b>D</b> iffuse <b>R</b> eflektions- <b>I</b> nfrarot <b>F</b> ourier- <b>T</b> ransformations(-Spektroskopie)
EDX	„energy dispersive <b>x</b> -ray spectroscopy“; Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EG	Ethylenglykol
ICP	„Inductively <b>C</b> oupled <b>P</b> lasma“; Induktiv gekoppeltes Plasma
IR	<b>I</b> nfrarot
NP	<b>N</b> anopartikel
ORR	„oxygen reduction reaction“, Sauerstoffreduktionsreaktion
PVP	<b>P</b> olyvinylpyrrolidon
SAM	„self assembled <b>m</b> onolayer“, selbstorganisierte Monolage
SMSI	„strong <b>m</b> etal <b>s</b> upport interaction“ Starke Träger-Metall-Wechselwirkungen
STEM	„scanning“ Transmissionselektronen <b>m</b> ikroskopie
TEM	Transmissionselektronen <b>m</b> ikroskopie
TOF	„turnover frequency“
UHV	<b>U</b> ltrahoch <b>v</b> akuum
UPS	<b>U</b> ltraviolet <b>t</b> photoelektronenspektroskopie
XANES	„ <b>X</b> -ray <b>a</b> bsorption <b>n</b> ear- <b>e</b> dge <b>s</b> tructure spectroscopy“; Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie
XPS	„ <b>X</b> -ray <b>p</b> hotoelectron <b>s</b> pectroscopy“; Röntgenphotoelektronenspektroskopie

## Tabellenverzeichnis

**Tabelle 1:** Vergleich der Selektivitäten der verschiedenen Katalysatoren bei 80 % Umsatz, einer Flussgeschwindigkeit von 50 ml/min mit 0.5 Vol.%  $C_2H_2$ , 1 Vol.%  $H_2$ , 70 Vol.%  $C_2H_4$  und 28.5 Vol.%  $N_2$ . \_\_\_\_\_ 24

**Tabelle 2:** Ligandenbedeckung der ungeträgerten NP und das Integral-Verhältnisse L/B der IR-Banden von linear (L) und verbrückt (B) gebundenem CO. \_\_\_\_\_ 37

**Tabelle 3:** Strukturelle Parameter der kolloidchemisch hergestellten PtSn-Katalysatoren. \_\_\_\_\_ 55

## Literaturverzeichnis

- [1] F. Zaera, *The surface chemistry of heterogeneous catalysis: Mechanisms, selectivity, and active sites*. The Chemical Record. **2005**, 5(3): p. 133-144.
- [2] German Catalysis Society and ProcessNet, *Roadmap for Catalysis Research in Germany*. **2010**.
- [3] Evonik Industries AG, *"Innovationsfeld Megacities"*. elements. **2013**, 42(1): p. 14-16.
- [4] J.A. Dumesic, G.W. Huber, and M. Boudart, *Principles of Heterogeneous Catalysis*, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Eds.: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, and J. Weitkamp), **2008**, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, p. 1-15.
- [5] F. Klasovsky and P. Claus, *Chapter 8 - Metal Nanoclusters in Catalysis: Effects of Nanoparticle Size, Shape, and Structure*, in *Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science* (Eds.: B. Corain, G. Schmid, and N. Toshima), **2008**, Elsevier, Amsterdam, p. 167-181.
- [6] L. Guczi, Z. Pászti, and G. Pető, *Chapter 4 - Metal Nanoclusters: Electronic Aspects and Physico-Chemical Characterization*, in *Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science* (Eds.: B. Corain, G. Schmid, and N. Toshima), **2008**, Elsevier, Amsterdam, p. 77-105.
- [7] G. Schmid, *Chapter 1 - General Features of Metal Nanoparticles Physics and Chemistry*, in *Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science* (Eds.: B. Corain, G. Schmid, and N. Toshima), **2008**, Elsevier, Amsterdam, p. 3-20.
- [8] P. Sonström and M. Bäumer, *Supported colloidal nanoparticles in heterogeneous gas phase catalysis: on the way to tailored catalysts*. Physical Chemistry Chemical Physics. **2011**, 13(43): p. 19270-19284.
- [9] G.A. Somorjai and K. McCrea, *Roadmap for catalysis science in the 21st century: a personal view of building the future on past and present accomplishments*. Applied Catalysis A: General. **2001**, 222(1-2): p. 3-18.
- [10] C. Marcilly, *Present status and future trends in catalysis for refining and petrochemicals*. Journal of Catalysis. **2003**, 216(1-2): p. 47-62.
- [11] W.M.H. Sachtler, *Ensemble and Ligand Effects in Metal Catalysis*, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Eds.: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, and J. Weitkamp), **2008**, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, p. 1585-1593.
- [12] B. Coq and F. Figueras, *Bimetallic palladium catalysts: influence of the co-metal on the catalyst performance*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. **2001**, 173(1-2): p. 117-134.
- [13] T.S. Ahmadi, Z.L. Wang, T.C. Green, A. Henglein, and M.A. El-Sayed, *Shape-Controlled Synthesis of Colloidal Platinum Nanoparticles*. Science. **1996**, 272(5270): p. 1924-1925.
- [14] M. Grass, R. Rioux, and G. Somorjai, *Dependence of Gas-Phase Crotonaldehyde Hydrogenation Selectivity and Activity on the Size of Pt Nanoparticles (1.7–7.1 nm) Supported on SBA-15*. Catalysis Letters. **2009**, 128(1-2): p. 1-8.
- [15] K.M. Bratlie, H. Lee, K. Komvopoulos, P. Yang, and G.A. Somorjai, *Platinum Nanoparticle Shape Effects on Benzene Hydrogenation Selectivity*. Nano Letters. **2007**, 7(10): p. 3097-3101.
- [16] A. Ruban, B. Hammer, P. Stoltze, H.L. Skriver, and J.K. Nørskov, *Surface electronic structure and reactivity of transition and noble metals*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. **1997**, 115(3): p. 421-429.
- [17] B. Hammer and J.K. Nørskov, *Theoretical surface science and catalysis—calculations and concepts*, in *Advances in Catalysis* (Ed.: H.K. Bruce C. Gates), Vol. Volume 45, **2000**, Academic Press, p. 71-129.

- [18] R. Ferrando, J. Jellinek, and R.L. Johnston, *Nanocoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles*. Chemical Reviews. **2008**, 108(3): p. 845-910.
- [19] B. Wu, H. Huang, J. Yang, N. Zheng, and G. Fu, *Selective Hydrogenation of  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Aldehydes Catalyzed by Amine-Capped Platinum-Cobalt Nanocrystals*. Angewandte Chemie International Edition. **2012**, 51(14): p. 3440-3443.
- [20] S.G. Kwon, G. Krylova, A. Sumer, M.M. Schwartz, E.E. Bunel, C.L. Marshall, S. Chattopadhyay, B. Lee, J. Jellinek, and E.V. Shevchenko, *Capping Ligands as Selectivity Switchers in Hydrogenation Reactions*. Nano Letters. **2012**, 12(10): p. 5382-5388.
- [21] S.T. Marshall, M. O'Brien, B. Oetter, A. Corpuz, R.M. Richards, D.K. Schwartz, and J.W. Medlin, *Controlled selectivity for palladium catalysts using self-assembled monolayers*. Nat Mater. **2010**, 9(10): p. 853-858.
- [22] F.-M. McKenna and J.A. Anderson, *Selectivity enhancement in acetylene hydrogenation over diphenyl sulphide-modified Pd/TiO<sub>2</sub> catalysts*. Journal of Catalysis. **2011**, 281(2): p. 231-240.
- [23] F.-M. McKenna, R.P.K. Wells, and J.A. Anderson, *Enhanced selectivity in acetylene hydrogenation by ligand modified Pd/TiO<sub>2</sub> catalysts*. Chemical Communications. **2011**, 47(8): p. 2351-2353.
- [24] A. Borodziński and G.C. Bond, *Selective Hydrogenation of Ethyne in Ethene-Rich Streams on Palladium Catalysts, Part 2: Steady-State Kinetics and Effects of Palladium Particle Size, Carbon Monoxide, and Promoters*. Catalysis Reviews. **2008**, 50(3): p. 379-469.
- [25] A.R. Tao, S. Habas, and P. Yang, *Shape Control of Colloidal Metal Nanocrystals*. Small. **2008**, 4(3): p. 310-325.
- [26] Z. Peng and H. Yang, *Designer platinum nanoparticles: Control of shape, composition in alloy, nanostructure and electrocatalytic property*. Nano Today. **2009**, 4(2): p. 143-164.
- [27] Y. Yin and A.P. Alivisatos, *Colloidal nanocrystal synthesis and the organic-inorganic interface*. Nature. **2005**, 437(7059): p. 664-670.
- [28] G. Somorjai, F. Tao, and J. Park, *The Nanoscience Revolution: Merging of Colloid Science, Catalysis and Nanoelectronics*. Topics in Catalysis. **2008**, 47(1-2): p. 1-14.
- [29] C.-J. Jia and F. Schüth, *Colloidal metal nanoparticles as a component of designed catalyst*. Physical Chemistry Chemical Physics. **2011**, 13(7): p. 2457-2487.
- [30] K. An and G.A. Somorjai, *Size and Shape Control of Metal Nanoparticles for Reaction Selectivity in Catalysis*. ChemCatChem. **2012**, 4(10): p. 1512-1524.
- [31] J. Zhang and J. Fang, *A General Strategy for Preparation of Pt 3d-Transition Metal (Co, Fe, Ni) Nanocubes*. Journal of the American Chemical Society. **2009**, 131(51): p. 18543-18547.
- [32] H. Bönnemann and K.S. Nagabhushana, *Chapter 2 - Metal Nanoclusters: Synthesis and Strategies for their Size Control*, in *Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science* (Eds.: B. Corain, G. Schmid, and N. Toshima), **2008**, Elsevier, Amsterdam, p. 21-48.
- [33] J.N. Kuhn, C.-K. Tsung, W. Huang, and G.A. Somorjai, *Effect of organic capping layers over monodisperse platinum nanoparticles upon activity for ethylene hydrogenation and carbon monoxide oxidation*. Journal of Catalysis. **2009**, 265(2): p. 209-215.
- [34] L. Altmann, H. Sturm, E. Brauns, W. Lang, and M. Bäumer, *Novel catalytic gas sensors based on functionalized nanoparticle layers*. Sensors and Actuators B: Chemical. **2012**, 174(0): p. 145-152.
- [35] X. Wang, P. Sonström, D. Arndt, J. Stöver, V. Zielasek, H. Borchert, K. Thiel, K. Al-Shamery, and M. Bäumer, *Heterogeneous catalysis with supported platinum colloids: A systematic study of the interplay between support and functional ligands*. Journal of Catalysis. **2011**, 278(1): p. 143-152.



- [36] P. Sonström, D. Arndt, X. Wang, V. Zielasek, and M. Bäumer, *Ligand Capping of Colloidally Synthesized Nanoparticles—A Way to Tune Metal–Support Interactions in Heterogeneous Gas-Phase Catalysis*. Angewandte Chemie International Edition. **2011**, 50(17): p. 3888-3891.
- [37] P. Claus, *Selective hydrogenation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes and other C=O and C=C bonds containing compounds*. Topics in Catalysis. **1998**, 5(1-4): p. 51-62.
- [38] F. Delbecq and P. Sautet, *Competitive C-C and C-O Adsorption of  $\alpha$ - $\beta$ -Unsaturated Aldehydes on Pt and Pd Surfaces in Relation with the Selectivity of Hydrogenation Reactions: A Theoretical Approach*. Journal of Catalysis. **1995**, 152(2): p. 217-236.
- [39] M. Englisch, A. Jentys, and J.A. Lercher, *Structure Sensitivity of the Hydrogenation of Crotonaldehyde over Pt/SiO<sub>2</sub> and Pt/TiO<sub>2</sub>*. Journal of Catalysis. **1997**, 166(1): p. 25-35.
- [40] C.J. Kliewer, M. Bieri, and G.A. Somorjai, *Hydrogenation of the  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Aldehydes Acrolein, Crotonaldehyde, and Prenal over Pt Single Crystals: A Kinetic and Sum-Frequency Generation Vibrational Spectroscopy Study*. Journal of the American Chemical Society. **2009**, 131(29): p. 9958-9966.
- [41] J. Haubrich, D. Loffreda, F. Delbecq, Y. Jugnet, P. Sautet, A. Krupski, C. Becker, and K. Wandelt, *Determination of the crotonaldehyde structures on Pt and PtSn surface alloys from a combined experimental and theoretical study*. Chemical Physics Letters. **2006**, 433(1–3): p. 188-192.
- [42] G. Lee, Y.-S. Cho, S. Park, and G.-R. Yi, *Synthesis and assembly of anisotropic nanoparticles*. Korean Journal of Chemical Engineering. **2011**, 28(8): p. 1641-1650.
- [43] J.C. Love, L.A. Estroff, J.K. Kriebel, R.G. Nuzzo, and G.M. Whitesides, *Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology*. Chemical Reviews. **2005**, 105(4): p. 1103-1170.
- [44] B.R. Cuenya, *Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: Size, shape, support, composition, and oxidation state effects*. Thin Solid Films. **2010**, 518(12): p. 3127-3150.
- [45] J.W.N. I. Chorkendorff, *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. 2003, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- [46] P. Mäki-Arvela, J. Hájek, T. Salmi, and D.Y. Murzin, *Chemoselective hydrogenation of carbonyl compounds over heterogeneous catalysts*. Applied Catalysis A: General. **2005**, 292(0): p. 1-49.
- [47] V. Ponec, *Alloy catalysts: the concepts*. Applied Catalysis A: General. **2001**, 222(1–2): p. 31-45.
- [48] J. Osswald, K. Kovnir, M. Armbrüster, R. Giedigkeit, R.E. Jentoft, U. Wild, Y. Grin, and R. Schlögl, *Palladium–gallium intermetallic compounds for the selective hydrogenation of acetylene: Part II: Surface characterization and catalytic performance*. Journal of Catalysis. **2008**, 258(1): p. 219-227.
- [49] L. Altmann, X. Wang, J. Stöver, M. Klink, V. Zielasek, K. Thiel, J. Kolny-Olesiak, K. Al-Shamery, H. Borchert, J. Parisi, and M. Bäumer, *Impact of Organic Ligands on the Structure and Hydrogenation Performance of Colloidally Prepared Bimetallic PtSn Nanoparticles*. ChemCatChem. **2013**, 5(7): p. 1803-1810.
- [50] J. Singh, R.C. Nelson, B.C. Vicente, S.L. Scott, and J.A. van Bokhoven, *Electronic structure of alumina-supported monometallic Pt and bimetallic PtSn catalysts under hydrogen and carbon monoxide environment*. Physical Chemistry Chemical Physics. **2010**, 12(21): p. 5668-5677.
- [51] E.G. Allison and G.C. Bond, *The Structure and Catalytic Properties of Palladium-Silver and Palladium-Gold Alloys*. Catalysis Reviews. **1972**, 7(2): p. 233-289.

- [52] J.P. Boitiaux, J. Cosyns, and S. Vasudevan, *Hydrogenation of highly unsaturated hydrocarbons over highly dispersed Pd catalyst.: Part II: Ligand effect of piperidine*. Applied Catalysis. **1985**, 15(2): p. 317-326.
- [53] D.W. Kake Zhu, and Jun Liu, *Self-Assembled Materials for Catalysis in Design of Heterogeneous Catalysts: New Approaches based on Synthesis, Characterization and Modeling* (Ed.: U.S. Ozkan), **2009**, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- [54] E. Marceau, X. Carrier, M. Che, O. Clause, and C. Marcilly, *Ion Exchange and Impregnation*, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Eds.: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, and J. Weitkamp), **2008**, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, p. 467-484.
- [55] E. Merlen, P. Beccat, J.C. Bertolini, P. Delichère, N. Zanier, and B. Didillon, *Characterization of Bimetallic Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts: Relationship between Particle Size and Structure*. Journal of Catalysis. **1996**, 159(1): p. 178-188.
- [56] W. Wang, D. Zheng, C. Du, Z. Zou, X. Zhang, B. Xia, H. Yang, and D.L. Akins, *Carbon-supported Pd-Co bimetallic nanoparticles as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction*. Journal of Power Sources. **2007**, 167(2): p. 243-249.
- [57] A.F. Carlsson, M. Bäumer, T. Risse, and H.J. Freund, *Surface structure of Co-Pd bimetallic particles supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films studied using infrared reflection absorption spectroscopy of CO*. The Journal of Chemical Physics. **2003**, 119(20): p. 10885-10894.
- [58] Y. Wang, J. Ren, K. Deng, L. Gui, and Y. Tang, *Preparation of Tractable Platinum, Rhodium, and Ruthenium Nanoclusters with Small Particle Size in Organic Media*. Chemistry of Materials. **2000**, 12(6): p. 1622-1627.
- [59] Y. Wang, J. Zhang, X. Wang, J. Ren, B. Zuo, and Y. Tang, *Metal Nanoclusters Stabilized with Simple Ions and Solvents—Promising Building Blocks for Future Catalysts*. Topics in Catalysis. **2005**, 35(1): p. 35-41.
- [60] X. Wang, J. Stöver, V. Zielasek, L. Altmann, K. Thiel, K. Al-Shamery, M. Bäumer, H. Borchert, J. Parisi, and J. Kolny-Olesiak, *Colloidal Synthesis and Structural Control of PtSn Bimetallic Nanoparticles*. Langmuir. **2011**, 27(17): p. 11052-11061.
- [61] W.G. Menezes, L. Altmann, V. Zielasek, K. Thiel, and M. Bäumer, *Bimetallic Co-Pd catalysts: Study of preparation methods and their influence on the selective hydrogenation of acetylene*. Journal of Catalysis. **2013**, 300(0): p. 125-135.
- [62] W.T. Wallace, B.K. Min, and D.W. Goodman, *The stabilization of supported gold clusters by surface defects*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. **2005**, 228(1-2): p. 3-10.
- [63] F. Rodríguez-Reinoso, *The role of carbon materials in heterogeneous catalysis*. Carbon. **1998**, 36(3): p. 159-175.
- [64] A.Y. Khodakov, *Enhancing cobalt dispersion in supported Fischer-Tropsch catalysts via controlled decomposition of cobalt precursors*. Brazilian Journal of Physics. **2009**, 39: p. 171-175.
- [65] W.G. Menezes, V. Zielasek, K. Thiel, A. Hartwig, and M. Bäumer, *Effects of particle size, composition, and support on catalytic activity of AuAg nanoparticles prepared in reverse block copolymer micelles as nanoreactors*. Journal of Catalysis. **2013**, 299(0): p. 222-231.
- [66] A. Borodziński and G.C. Bond, *Selective Hydrogenation of Ethyne in Ethene-Rich Streams on Palladium Catalysts, Part 2: Steady-State Kinetics and Effects of Palladium Particle Size, Carbon Monoxide, and Promoters*. Catalysis Reviews. **2008**, 50(3): p. 379-469.
- [67] D. Mei, P.A. Sheth, M. Neurock, and C.M. Smith, *First-principles-based kinetic Monte Carlo simulation of the selective hydrogenation of acetylene over Pd(111)*. Journal of Catalysis. **2006**, 242(1): p. 1-15.
- [68] P.N. Rylander, *1 - Platinum Metal Catalysts*, in *Catalytic Hydrogenation Over Platinum Metals* (Ed.: P.N. Rylander), **1967**, Academic Press, Newark, New Jersey, p. 3-29.

- [69] F. Coloma, A. Sepúlveda-Escribano, J.L.G. Fierro, and F. Rodríguez-Reinoso, *Crotonaldehyde hydrogenation over bimetallic Pt-Sn catalysts supported on pregraphitized carbon black. Effect of the preparation method*. Applied Catalysis A: General. **1996**, 148(1): p. 63-80.
- [70] A. Huidobro, A. Sepúlveda-Escribano, and F. Rodríguez-Reinoso, *Vapor-Phase Hydrogenation of Crotonaldehyde on Titania-Supported Pt and PtSn SMSI Catalysts*. Journal of Catalysis. **2002**, 212(1): p. 94-103.
- [71] J. Haubrich, D. Loffreda, F. Delbecq, P. Sautet, A. Krupski, C. Becker, and K. Wandelt, *Adsorption of  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Aldehydes on Pt(111) and Pt-Sn Alloys: II. Crotonaldehyde*. The Journal of Physical Chemistry C. **2009**, 113(31): p. 13947-13967.
- [72] J. Haubrich, D. Loffreda, F. Delbecq, P. Sautet, Y. Jugnet, A. Krupski, C. Becker, and K. Wandelt, *Adsorption and Vibrations of  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Aldehydes on Pure Pt and Pt-Sn Alloy (111) Surfaces I. Prenal*. The Journal of Physical Chemistry C. **2008**, 112(10): p. 3701-3718.
- [73] F. Delbecq and P. Sautet, *Influence of Sn additives on the selectivity of hydrogenation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes with Pt catalysts: a density functional study of molecular adsorption*. Journal of Catalysis. **2003**, 220(1): p. 115-126.
- [74] J. Ruiz-Martínez, F. Coloma, A. Sepúlveda-Escribano, J.A. Anderson, and F. Rodríguez-Reinoso, *Effect of tin content and reduction temperature on the catalytic behaviour of PtSn/TiO<sub>2</sub> catalysts in the vapour-phase hydrogenation of crotonaldehyde*. Catalysis Today. **2008**, 133-135(0): p. 35-41.
- [75] J. Ruiz-Martínez, A. Sepúlveda-Escribano, J.A. Anderson, and F. Rodríguez-Reinoso, *Influence of the preparation method on the catalytic behaviour of PtSn/TiO<sub>2</sub> catalysts*. Catalysis Today. **2007**, 123(1-4): p. 235-244.
- [76] J.L. Margitfalvi, G. Vankó, I. Borbáth, A. Tompos, and A. Vértés, *Characterization of Sn-Pt/SiO<sub>2</sub> Catalysts Used in Selective Hydrogenation of Crotonaldehyde by Mössbauer Spectroscopy*. Journal of Catalysis. **2000**, 190(2): p. 474-477.
- [77] F. Vigné, J. Haubrich, D. Loffreda, P. Sautet, and F. Delbecq, *Highly selective hydrogenation of butadiene on Pt/Sn alloy elucidated by first-principles calculations*. Journal of Catalysis. **2010**, 275(1): p. 129-139.
- [78] Y. Jugnet, R. Sedrati, and J.C. Bertolini, *Selective hydrogenation of 1,3-butadiene on Pt<sub>3</sub>Sn(111) alloys: comparison to Pt(111)*. Journal of Catalysis. **2005**, 229(1): p. 252-258.
- [79] A. Iglesias-Juez, A.M. Beale, K. Maaijen, T.C. Weng, P. Glatzel, and B.M. Weckhuysen, *A combined in situ time-resolved UV-Vis, Raman and high-energy resolution X-ray absorption spectroscopy study on the deactivation behavior of Pt and PtSn propane dehydrogenation catalysts under industrial reaction conditions*. Journal of Catalysis. **2010**, 276(2): p. 268-279.
- [80] E. Baranova, A. Tavasoli, and T. Amir, *Particle Size Effect of Unsupported Pt/SnO<sub>x</sub> Nanoparticles for Ethanol Electro-Oxidation*. Electrocatalysis. **2011**, 2(2): p. 89-95.
- [81] M.M. Schubert, M.J. Kahlich, G. Feldmeyer, M. Huttner, S. Hackenberg, H.A. Gasteiger, and R.J. Behm, *Bimetallic PtSn catalyst for selective CO oxidation in H<sub>2</sub>-rich gases at low temperatures*. Physical Chemistry Chemical Physics. **2001**, 3(6): p. 1123-1131.
- [82] Z. Paál, A. Wootsch, D. Teschner, K. Lázár, I.E. Sajó, N. Györffy, G. Weinberg, A. Knop-Gericke, and R. Schlögl, *Structural properties of an unsupported model Pt-Sn catalyst and its catalytic properties in cyclohexene transformation*. Applied Catalysis A: General. **2011**, 391(1-2): p. 377-385.
- [83] S.R. de Miguel, M.C. Román-Martínez, E.L. Jablonski, J.L.G. Fierro, D. Cazorla-Amorós, and O.A. Scelza, *Characterization of Bimetallic PtSn Catalysts Supported on Purified and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Functionalized Carbons Used for Hydrogenation Reactions*. Journal of Catalysis. **1999**, 184(2): p. 514-525.

- [84] B. Jürgens, H. Borchert, K. Ahrenstorf, P. Sonström, A. Pretorius, M. Schowalter, K. Gries, V. Zielasek, A. Rosenauer, H. Weller, and M. Bäumer, *Colloidally Prepared Nanoparticles for the Synthesis of Structurally Well-Defined and Highly Active Heterogeneous Catalysts*. Angewandte Chemie International Edition. **2008**, 47(46): p. 8946-8949.
- [85] C.J. Baddeley, L.H. Bloxham, S.C. Laroze, R. Raval, T.C.Q. Noakes, and P. Bailey, *Quantitative Analysis of Adsorbate Induced Segregation at Bimetallic Surfaces: Improving the Accuracy of Medium Energy Ion Scattering Results*. The Journal of Physical Chemistry B. **2001**, 105(14): p. 2766-2772.
- [86] K.J. Andersson, F. Calle-Vallejo, J. Rossmeisl, and I. Chorkendorff, *Adsorption-Driven Surface Segregation of the Less Reactive Alloy Component*. Journal of the American Chemical Society. **2009**, 131(6): p. 2404-2407.
- [87] F. Tao, M.E. Grass, Y. Zhang, D.R. Butcher, J.R. Renzas, Z. Liu, J.Y. Chung, B.S. Mun, M. Salmeron, and G.A. Somorjai, *Reaction-Driven Restructuring of Rh-Pd and Pt-Pd Core-Shell Nanoparticles*. Science. **2008**, 322(5903): p. 932-934.
- [88] K.J.J. Mayrhofer, V. Juhart, K. Hartl, M. Hanzlik, and M. Arenz, *Adsorbate-Induced Surface Segregation for Core-Shell Nanocatalysts*. Angewandte Chemie International Edition. **2009**, 48(19): p. 3529-3531.
- [89] J. Park, C. Aliaga, J.R. Renzas, H. Lee, and G. Somorjai, *The Role of Organic Capping Layers of Platinum Nanoparticles in Catalytic Activity of CO Oxidation*. Catalysis Letters. **2009**, 129(1-2): p. 1-6.
- [90] L.D. Menard, F. Xu, R.G. Nuzzo, and J.C. Yang, *Preparation of TiO<sub>2</sub>-supported Au nanoparticle catalysts from a Au<sub>13</sub> cluster precursor: Ligand removal using ozone exposure versus a rapid thermal treatment*. Journal of Catalysis. **2006**, 243(1): p. 64-73.
- [91] K. Sawai, R. Tatum, T. Nakahodo, and H. Fujihara, *Asymmetric Suzuki-Miyaura Coupling Reactions Catalyzed by Chiral Palladium Nanoparticles at Room Temperature*. Angewandte Chemie International Edition. **2008**, 47(36): p. 6917-6919.
- [92] S. Kunz, P. Schreiber, M. Ludwig, M.M. Maturi, O. Ackermann, M. Tschurl, and U. Heiz, *Rational design, characterization and catalytic application of metal clusters functionalized with hydrophilic, chiral ligands: a proof of principle study*. Physical Chemistry Chemical Physics. **2013**, 15(44): p. 19253-19261.
- [93] D. Fenske, P. Sonström, J. Stöver, X. Wang, H. Borchert, J. Parisi, J. Kolny-Olesiak, M. Bäumer, and K. Al-Shamery, *Colloidally Prepared Pt Nanoparticles for Heterogeneous Gas-Phase Catalysis: Influence of Ligand Shell and Catalyst Loading on CO Oxidation Activity*. ChemCatChem. **2010**, 2(2): p. 198-205.
- [94] X. Fu, Y. Wang, N. Wu, L. Gui, and Y. Tang, *Surface Modification of Small Platinum Nanoclusters with Alkylamine and Alkylthiol: An XPS Study on the Influence of Organic Ligands on the Pt 4f Binding Energies of Small Platinum Nanoclusters*. Journal of Colloid and Interface Science. **2001**, 243(2): p. 326-330.
- [95] Z. Bayindir, P.N. Duchesne, S.C. Cook, M.A. MacDonald, and P. Zhang, *X-ray spectroscopy studies on the surface structural characteristics and electronic properties of platinum nanoparticles*. The Journal of Chemical Physics. **2009**, 131(24): p. 244716.
- [96] C. Dablemont, P. Lang, C. Mangeney, J.-Y. Piquemal, V. Petkov, F. Herbst, and G. Viau, *FTIR and XPS Study of Pt Nanoparticle Functionalization and Interaction with Alumina*. Langmuir. **2008**, 24(11): p. 5832-5841.
- [97] G. Fu, K. Wu, X. Jiang, L. Tao, Y. Chen, J. Lin, Y. Zhou, S. Wei, Y. Tang, T. Lu, and X. Xia, *Polyallylamine-directed green synthesis of platinum nanocubes. Shape and electronic effect codependent enhanced electrocatalytic activity*. Physical Chemistry Chemical Physics. **2013**, 15(11): p. 3793-3802.

- [98] P. Hollins, *The influence of surface defects on the infrared spectra of adsorbed species*. Surface Science Reports. **1992**, 16(2): p. 51-94.
- [99] G. Blyholder, *Molecular Orbital View of Chemisorbed Carbon Monoxide*. The Journal of Physical Chemistry. **1964**, 68(10): p. 2772-2777.
- [100] B.L. Mojet, S.D. Ebbesen, and L. Lefferts, *Light at the interface: the potential of attenuated total reflection infrared spectroscopy for understanding heterogeneous catalysis in water*. Chemical Society Reviews. **2010**, 39(12): p. 4643-4655.
- [101] K.W. Kolasinski, *Chemisorption, Physisorption and Dynamics*, in *Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience*, 3 ed., **2012**, John Wiley & Sons, Ltd, Southern Gate, Chichester, West Sussex, p. 115-183.
- [102] P.T. Fanson, W.N. Delgass, and J. Lauterbach, *Island Formation during Kinetic Rate Oscillations in the Oxidation of CO over Pt/SiO<sub>2</sub>: A Transient Fourier Transform Infrared Spectrometry Study*. Journal of Catalysis. **2001**, 204(1): p. 35-52.
- [103] Z.C. Zhang and B.C. Beard, *Agglomeration of Pt particles in the presence of chlorides*. Applied Catalysis A: General. **1999**, 188(1-2): p. 229-240.
- [104] S. Chilukoti, E. Widjaja, F. Gao, H. Zhang, B.G. Anderson, J.W.H. Niemantsverdriet, and M. Garland, *Spectral reconstruction of surface adsorbed species using band-target entropy minimization. Application to CO and NO reaction over a Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst using in situ DRIFT spectroscopy*. Physical Chemistry Chemical Physics. **2008**, 10(24): p. 3535-3547.
- [105] J.A. Rodriguez, M. Kuhn, and J. Hrbek, *The bonding of sulfur to a Pt(111) surface: photoemission and molecular orbital studies*. Chemical Physics Letters. **1996**, 251(1-2): p. 13-19.
- [106] W. Tu, K. Takai, K.-I. Fukui, A. Miyazaki, and T. Enoki, *Interface Effect on the Electronic Structure of Alkanethiol-Coated Platinum Nanoparticles*. The Journal of Physical Chemistry B. **2003**, 107(37): p. 10134-10140.
- [107] D.E. Resasco and G.L. Haller, *A model of metal-oxide support interaction for Rh on TiO<sub>2</sub>*. Journal of Catalysis. **1983**, 82(2): p. 279-288.
- [108] M. Primet, J.M. Basset, M.V. Mathieu, and M. Prettre, *Infrared study of CO adsorbed on PtAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A method for determining metal-adsorbate interactions*. Journal of Catalysis. **1973**, 29(2): p. 213-223.
- [109] J.H. Ryu, S.S. Han, D.H. Kim, G. Henkelman, and H.M. Lee, *Ligand-Induced Structural Evolution of Pt<sub>55</sub> Nanoparticles: Amine versus Thiol*. ACS Nano. **2011**, 5(11): p. 8515-8522.
- [110] E.L. Garfunkel, M.H. Farias, and G.A. Somorjai, *The modification of benzene and carbon monoxide adsorption on platinum(111) by the coadsorption of potassium or sulfur*. Journal of the American Chemical Society. **1985**, 107(2): p. 349-353.
- [111] S.R. Kelemen, T.E. Fischer, and J.A. Schwarz, *The binding energy of CO on clean and sulfur covered platinum surfaces*. Surface Science. **1979**, 81(2): p. 440-450.
- [112] V.D. Thomas, J.W. Schwank, and J.L. Gland, *Carbon monoxide desorption from platinum chemically modified by sulfur*. Surface Science. **2000**, 464(2-3): p. 153-164.
- [113] J.A. Rodriguez and M. Kuhn, *Chemical and electronic properties of Pt in bimetallic surfaces: Photoemission and CO-chemisorption studies for Zn/Pt(111)*. The Journal of Chemical Physics. **1995**, 102(10): p. 4279-4289.
- [114] K. Kovnir, D. Teschner, M. Armbrüster, P. Schnörch, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, Y. Grin, and R. Schlögl, *Pinning the catalytic centre: A new concept for catalysts development*, in *BESSY Highlights 2007* (Ed.: K. Godehusen), **2008**, Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung m.b.H. (BESSY), Berlin, p. 22 - 23.

- [115] T.B.L.W. Marinelli and V. Ponc, *A Study on the Selectivity in Acrolein Hydrogenation on Platinum Catalysts: A Model for Hydrogenation of  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Aldehydes*. Journal of Catalysis. **1995**, 156(1): p. 51-59.
- [116] G.J. Hutchings, F. King, I.P. Okoye, M.B. Padley, and C.H. Rochester, *Modification of Selectivity in the Hydrogenation of Crotonaldehyde Using Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts Modified with Sulfur Compounds: Effect of Sulfur Source*. Journal of Catalysis. **1994**, 148(2): p. 464-469.
- [117] K. Liberková and R. Touroude, *Performance of Pt/SnO<sub>2</sub> catalyst in the gas phase hydrogenation of crotonaldehyde*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. **2002**, 180(1–2): p. 221-230.
- [118] D.I. Jerdev, A. Olivas, and B.E. Koel, *Hydrogenation of Crotonaldehyde over Sn/Pt(111) Alloy Model Catalysts*. Journal of Catalysis. **2002**, 205(2): p. 278-288.
- [119] F. Coloma, A. Sepúlveda-Escribano, J.L.G. Fierro, and F. Rodríguez-Reinoso, *Crotonaldehyde hydrogenation over bimetallic Pt-Sn catalysts supported on pregraphitized carbon black. Effect of the Sn/Pt atomic ratio*. Applied Catalysis A: General. **1996**, 136(2): p. 231-248.
- [120] Z. Poltarzewski, S. Galvagno, R. Pietropaolo, and P. Staiti, *Hydrogenation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes over PtSn/Nylon*. Journal of Catalysis. **1986**, 102(1): p. 190-198.
- [121] P. Claus, *Intramolekulare Selektivitätssteuerung und Mechanismus der partiellen Hydrierung von Crotonaldehyd in der Gasphase an Rh-Sn/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren*. Chemie Ingenieur Technik. **1995**, 67(10): p. 1340-1344.
- [122] N. Homs, J. Llorca, P.R. de la Piscina, F. Rodriguez-Reinoso, A. Sepulveda-Escribano, and J. Silvestre-Albero, *Vapour phase hydrogenation of crotonaldehyde over magnesia-supported platinum-tin catalysts*. Physical Chemistry Chemical Physics. **2001**, 3(9): p. 1782-1788.
- [123] J. Völter, *Chapter 10 Supported Mono- and Bimetallic Catalysts in Hydrocarbon Conversions*, in *Studies in Surface Science and Catalysis* (Ed.: L. Cervený), Vol. 27, **1986**, Elsevier, Amsterdam, p. 337-372.
- [124] R. Rao, A. Dandekar, R.T.K. Baker, and M.A. Vannice, *Properties of Copper Chromite Catalysts in Hydrogenation Reactions*. Journal of Catalysis. **1997**, 171(2): p. 406-419.
- [125] P. Sabatier, ed. *La catalyse en chimie organique* 2ed. Librairie Polytechnique, ed. C. Béranger: Paris.
- [126] Chunzhi He, Sanket Desai, Garth Brown, and S. Bollepalli, *PEM Fuel Cell Catalysts: Cost, Performance, and Durability*. The Electrochemical Society's Interface. **2005**, 14(3): p. 41-44.
- [127] J. Greeley, J. Rossmeisl, A. Hellmann, and J.K. Nørskov, *Theoretical Trends in Particle Size Effects for the Oxygen Reduction Reaction*, in *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 2007. p. 1209.
- [128] Y. Takasu, N. Ohashi, X.G. Zhang, Y. Murakami, H. Minagawa, S. Sato, and K. Yahikozawa, *Size effects of platinum particles on the electroreduction of oxygen*. Electrochimica Acta. **1996**, 41(16): p. 2595-2600.
- [129] S. Mukerjee, S. Srinivasan, M.P. Soriaga, and J. McBreen, *Role of Structural and Electronic Properties of Pt and Pt Alloys on Electrocatalysis of Oxygen Reduction: An In Situ XANES and EXAFS Investigation*. Journal of The Electrochemical Society. **1995**, 142(5): p. 1409-1422.
- [130] M. Watanabe, H. Sei, and P. Stonehart, *The influence of platinum crystallite size on the electroreduction of oxygen*. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. **1989**, 261(2, Part 2): p. 375-387.
- [131] M. Nesselberger, M. Roefzaad, R. Fayçal Hamou, P. Ulrich Biedermann, F.F. Schweinberger, S. Kunz, K. Schloegl, G.K.H. Wiberg, S. Ashton, U. Heiz, K.J.J. Mayrhofer, and M. Arenz, *The effect of particle proximity on the oxygen reduction rate of size-selected platinum clusters*. Nature Materials. **2013**, 12(10): p. 919-924.

- [132] P. Witte, P. Berben, S. Boland, E. Boymans, D. Vogt, J. Geus, and J. Donkervoort, *BASF NanoSelect™ Technology: Innovative Supported Pd- and Pt-based Catalysts for Selective Hydrogenation Reactions*. Topics in Catalysis. **2012**, 55(7-10): p. 505-511.



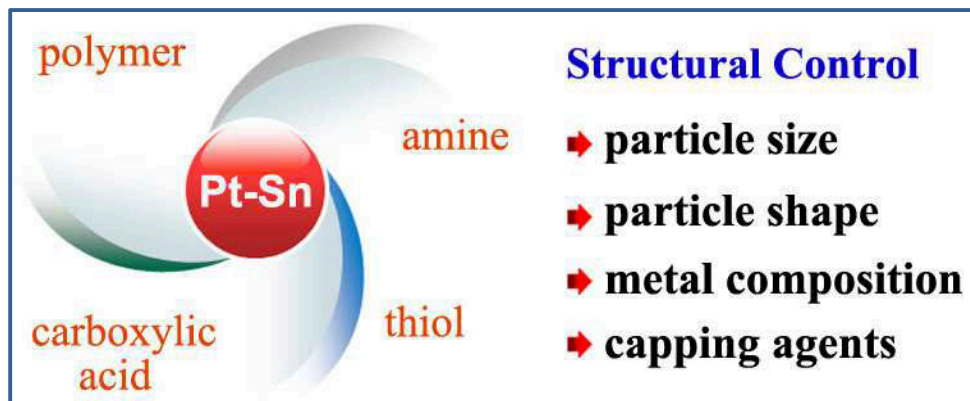


## Publikation I

### Colloidal Synthesis and Structural Control of PtSn Bimetallic Nanoparticles.

X. Wang, J. Stöver, V. Zielasek, L. Altmann, K. Thiel, K. Al-Shamery, M. Bäumer, H. Borchert, J. Parisi und J. Kolny-Olesiak

*Langmuir*, **2011**, 27(17), 11052-11061.



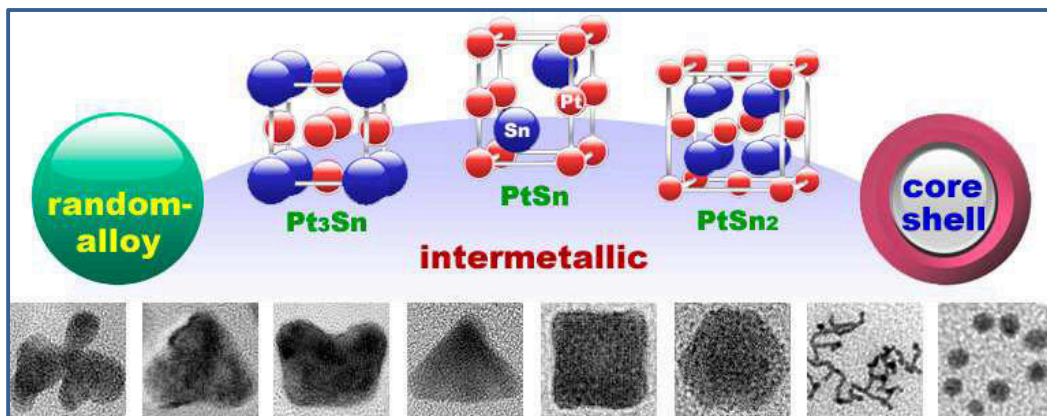


## Publikation II

# Pt/Sn Intermetallic, Core/Shell and Alloy Nanoparticles: Colloidal Synthesis and Structural Control

X. Wang, L. Altmann, J. Stöver, V. Zielasek, M. Bäumer, K. Al-Shamery,  
H. Borchert, J. Parisi und J. Kolny-Olesiak,

*Chemistry of Materials*, **2012**, 25 (8), 1400-1407



<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm302077w>

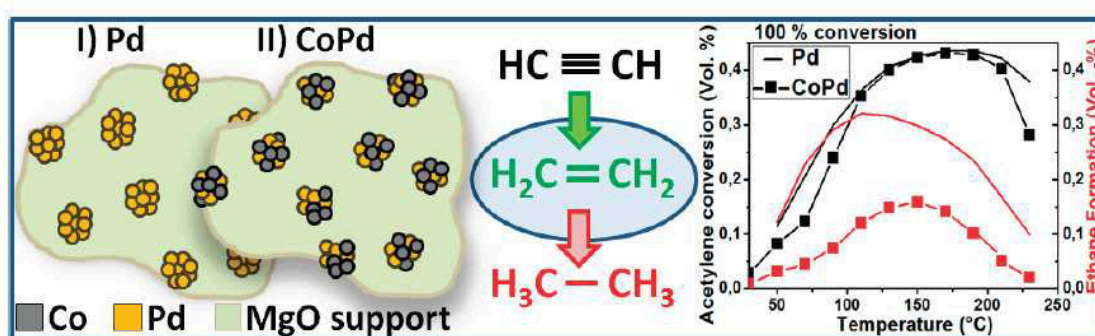


## Publikation III

### Bimetallic Co–Pd catalysts: Study of preparation methods and their influence on the selective hydrogenation of acetylene.

W. G. Menezes, L. Altmann, V. Zielasek, K. Thiel, M. Bäumer

*Journal of Catalysis*, **2013**, 300, 125-135



<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951712004162>

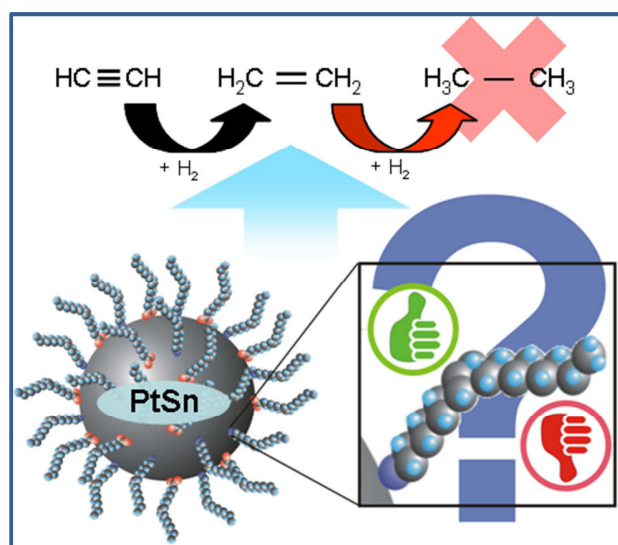


## Publikation IV

### Impact of Organic Ligands on the Structure and Hydrogenation Performance of Colloidally Prepared Bimetallic PtSn Nanoparticles.

L. Altmann, X. Wang, J. Stöver, M. Klink, V. Zielasek, K. Thiel, J. Kolny-Olesiak, K. Al-Shamery, H. Borchert, J. Parisi und M. Bäumer

*ChemCatChem*, **2013**, 5(7), 1803-1810.



<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cctc.201200849/abstract>



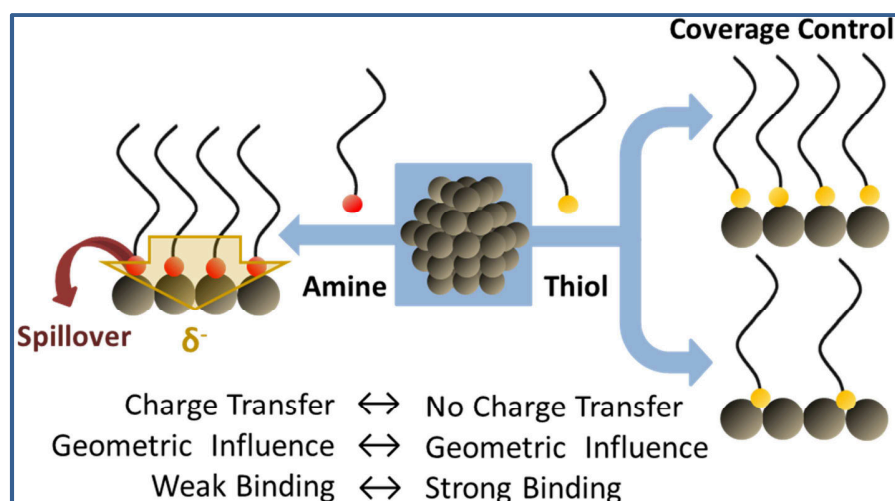


## Publikation V

### Influence of organic amino- and thiol-ligands on the geometric and electronic surface properties of colloiddally prepared platinum nanoparticles.

L. Altmann, S. Kunz und M. Bäumer.

*Journal of Physical Chemistry C*, **2014**. eingereicht.



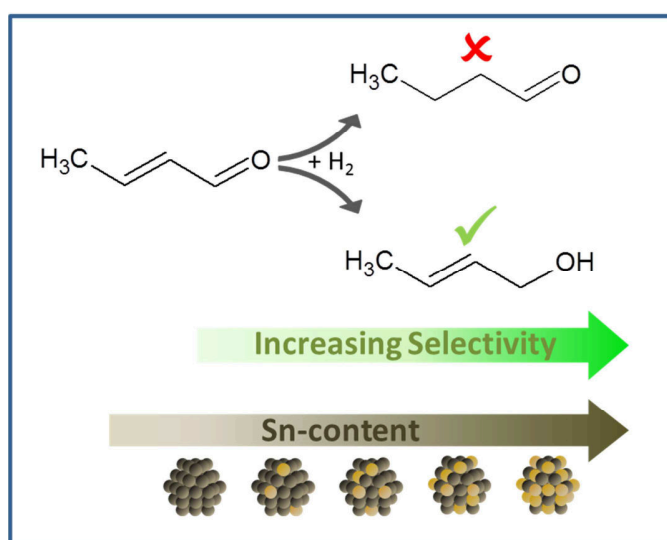


## Publikation VI

### Influence of Sn Content on the Gas-Phase Hydrogenation of Crotonaldehyde Catalyzed by Colloidally Prepared PtSn Nanoparticles.

L. Altmann, X. Wang, S. Kunz, and M. Bäumer

**2014.** *eingereicht.*



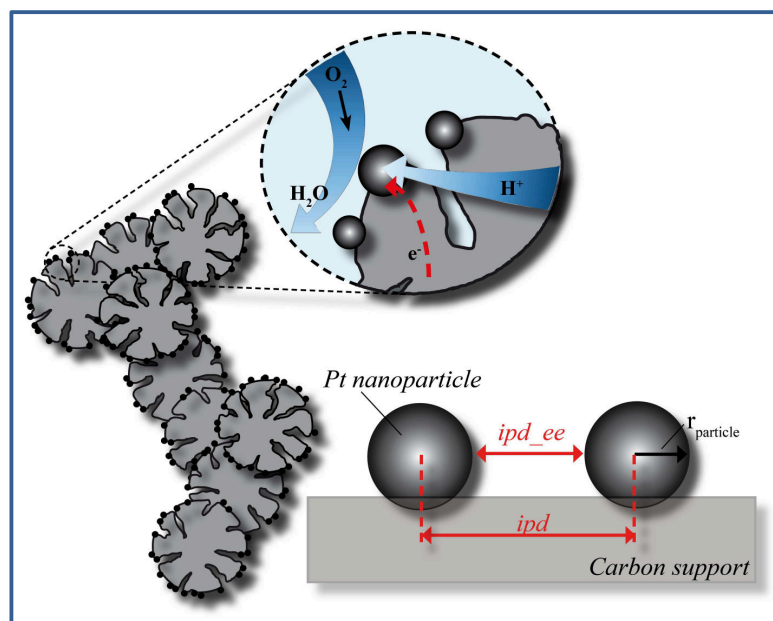


## Publikation VII

### The effect of interparticle distance on the oxygen reduction reaction (ORR) activity on Pt nanoparticle based PEM fuel cell electrocatalysts.

J. Spéder, L. Altmann, M. Bäumer, J.J.K. Kirkensgaard, K. Mortensen und M. Arenz

*RCS Advances, 2014, eingereicht.*



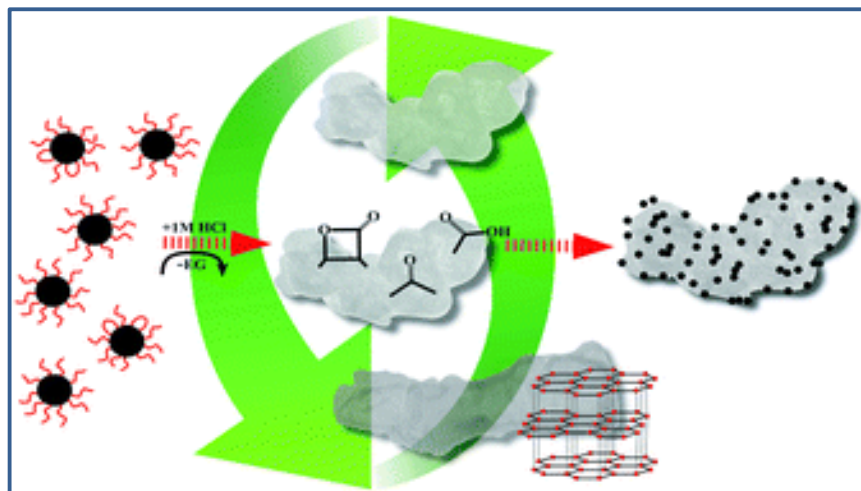


## Publikation VIII

### Pt based PEMFC catalysts prepared from colloidal particle suspensions - a toolbox for model studies.

J. Spéder, L. Altmann, M. Roefzaad, M. Baumer, J.J.K. Kirkensgaard,  
K. Mortensen, and M. Arenz

*Physical Chemistry Chemical Physics*, **2013**, 15(10), 3602-3608.



<http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/cp/c3cp50195g#!divAbstract>

